Comparaison de quelques méthodes de dosage de l'acide tartrique dans les vins

par P. MARTINIERE et P. SUDRAUD

Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux

Dans ce travail, nous avons étudié et comparé quatre méthodes chimiques de dosage de l'acide tartrique (méthodes PATO, KLING-PEYNAUD, SCHNEYDER-PLUHAR et REBELEIN) en les appliquant à plusieurs vins rouges et blancs secs ou liquoreux de la région bordelaise. La comparaison porte sur l'exécution pratique du dosage et sur la valeur des résultats obtenus. Par addition d'acide tartrique à du vin et par analyse statistique de huit résultats successifs obtenus pour un même vin, nous avons également déterminé la fidélité et la précision de chacune de ces méthodes.

INTRODUCTION

Parmi les méthodes officielles françaises d'analyse des vins et des moûts de 1963, la détermination de l'acide tartrique est une de celles qui ne comporte pas de méthode de référence mais seulement une méthode usuelle. Or la valeur exacte de la teneur en acide tartrique d'un vin est une donnée importante de l'œnologie analytique, et c'est pourquoi nous avons pensé utile d'effectuer une étude comparative de quatre méthodes de dosages proposées par l'Office International du Vin, dans ses cahiers verts, en vue de choisir une méthode de référence. Les diverses techniques de dosage pouvant se diviser en quatre groupes : précipitation du racémate de calcium avec une seule précipitation ou avec deux précipitations successives, précipitation du tartrate acide de potassium, passage sur colonne échangeuse d'anions, nous avons choisi une méthode parmi chacun de ces groupes et nous avons étudié les méthodes PATO, KLING-PEYNAUD, SCHNEYDER-PLUHAR et REBELEIN.

La séparation des acides organiques et leur dosage dans un milieu complexe comme le vin présentent une certaine difficulté du fait de leur constitution chimique assez voisine et de leurs propriétés physiques et chimiques souvent semblables.

Sans vouloir effectuer un historique complet du dosage de l'acide tartrique, on peut signaler les divers types de méthodes utilisées.

Les plus anciennes méthodes sont basées sur la relative insolubilité du tartrate acide de potassium en milieu alcoolique ou alcool-éther (1) ou après concentration (2) ; une amélioration de ces techniques consiste en la fixation du pH optimum d'insolubilisation de ce sel par addition d'un tampon à base d'acide acétique (3) avec concentration (4) ou après addition d'alcool et d'acide tartrique dont l'addition est ensuite déduite du résultat (5).

Presque aussi anciennes, tout au moins par leur origine puisqu'elles remontent à Pasteur, les techniques utilisant l'insolubilité du racémate de calcium sont également nombreuses. Depuis les premiers travaux de KLING (6), différents auteurs ont essayé avec des succès divers de simplifier ou de perfectionner cette méthode soit en effectuant une seule précipitation (7, 8), soit en effectuant deux précipitations et en terminant le dosage par oxydation

permanganique (5), par titrage de l'alcalinité des cendres du précipité de racémate de calcium calciné (10), par pesée du précipité (11) ou par oxydation sulfo-chromique (12).

Plus récemment, l'utilisation des techniques d'échanges d'ions par fixation sur résines échangeuses d'anions suivie d'élutions sélectives ont été préconisées ; le titrage final peut s'effectuer par oxydation permanganique (13), sulfo-chromique (14) ou acidimétrique (15) ; la formation d'un complexe coloré de l'acide tartrique sur l'éluat global des acides organiques a également été utilisé (16). Certains auteurs ont aussi utilisé la séparation sur colonne de silice (17, 18).

Enfin a été signalée une technique basée sur la formation directe d'un complexe entre l'acide tartrique et l'acide chromotropique (19).

EXPOSE DES METHODES DE DOSAGE ESSAYEES

Nous avons donc comparé en détail les méthodes de dosage de l'acide tartrique suivantes : KLING-PEYNAUD, PATO, REBELEIN et SCHNEYDER-PLUHAR. De plus, nous avons commencé l'étude de la méthode KLING-JAULMES en ce qui concerne le contrôle de son exactitude et de nombreux essais sont actuellement en cours pour l'étude systématique des meilleures conditions de précipitation et d'insolubilisation du racémate de calcium, essais dont nous ne parlerons pas ici.

Méthode KLING-PEYNAUD :

Cette méthode est basée sur la propriété spécifique de l'acide tartrique droit de se combiner molécule à molécule avec son isomère gauche pour donner l'acide racémique dont le sel de calcium est pratiquement insoluble, ce qui permet sa séparation des autres acides organiques. La technique comporte deux précipitations, le premier précipité contenant toujours une certaine quantité de tartrate gauche de calcium ; cette seconde précipitation permet d'éliminer ce tartrate gauche. Nous renvoyons pour les détails opératoires à la publication de l'auteur (9).

Nous ne reviendrons pas non plus sur le dosage proprement dit de l'acide tartrique par le permanganate de potassium N/10, des études approfondies ayant été faites, en leur temps, par PEYNAUD et par PATO. Retenons seulement que l'oxydation n'est pas complète comme celle de l'acide oxalique et conduit, non seulement à CO_2 et H_2O, mais aussi à la formation d'acide formique et à d'autres corps non identifiés. C'est pourquoi, en fait, la température de dosage dans cette méthode de dosage ne doit en aucun cas dépasser la température de 80 °C.

Méthode PATO :

Cette méthode, décrite par PATO en 1944, repose sur le même principe que la technique KLING-PEYNAUD, mais ne comporte qu'une seule précipitation. Une table empirique permet d'éviter l'erreur qu'entraîne la présence de tartrate gauche de calcium dans le précipité.

Cette précipitation se fait à partir de la même solution de tartrate gauche que la méthode de KLING-PEYNAUD. Cependant, si les quantités de calcium sont indifférentes à partir du moment où le calcium est en excès... (avec cependant certains risques de précipitation du tartrate de calcium), la nature du sel de calcium employée est importante. Les quantités de calcium employées dans la méthode KLING-PEYNAUD sont de 64 mg pour 10 ml de vin, tandis que dans la méthode de PATO, les quantités employées sont de

100 mg pour 10 ml de vin. D'après PATO, il n'est pas indifférent d'employer de l'acétate ou du chlorure de calcium. Le premier sel fait baisser l'acidité du milieu, favorisant la précipitation du tartrate gauche de calcium, le second améliorant la précipitation du racémate en la rendant plus rapide.

Le dosage par manganimétrie fait intervenir les mêmes réactions que pour la méthode de KLING-PEYNAUD. Cependant, PATO préconise des affusions lentes et régulières du permanganate dans un liquide à l'ébullition. De plus, les filtres employés pouvant apporter des perturbations dans le dosage par oxydation, PATO recommande d'utiliser un papier filtre de cellulose aussi pure que possible.

Méthode REBELEIN :

L'acide tartrique, ainsi que les autres anions, sont fixés sur un échangeur d'anions de base forte (MERCK III) placé sous forme acétate. Ils sont ensuite élués par une solution de sulfate de sodium concentrée et l'acide tartrique est dosé dans l'éluat par formation d'un complexe coloré avec le métavanadate d'ammonium. Un essai à blanc, dans lequel l'acide tartrique est éliminé par oxydation périodique, permet de compenser l'interférence due aux autres anions ou à certains corps non identifiés. L'auteur a effectué à ce sujet plusieurs publications auxquelles nous renvoyons pour les détails d'exécution de cette méthode.

Méthode SCHNEYDER-PLUHAR :

Cette méthode est basée sur l'insolubilité relative du tartrate acide de potassium, propriété utilisée dans les plus anciennes méthodes de dosage de l'acide tartrique. La précipitation de l'anion tartrate par les sels de potassium n'est pas spécifique, la solubilité du tartrate acide de potassium n'est pas négligeable et la précipitation dans certains vins est très incomplète. Aussi les techniques diverses reposant sur ce principe sont considérées comme approximatives, sont très longues et sont donc abandonnées au profit des techniques de précipitation au racémate de calcium, considérées à juste titre comme étant plus rapides et plus exactes.

SCHNEYDER et PLUHAR ont, toutefois, essayé de rendre ce procédé plus rapide et plus exact. L'acide tartrique est précipité en deux heures sous forme de tartrate acide de potassium par addition d'acide acétique, d'éthanol et d'une solution concentrée de chlorure de potassium contenant du tartrate et de l'oxalate de potassium. Le tartrate acide de potassium est ensuite dosé par acidimétrie. Le chiffre obtenu est corrigé de la teneur en acide tartrique ajouté lors de la précipitation.

RESULTATS ANALYTIQUES

Chaque méthode a fait l'objet de deux déterminations par un même opérateur sur une série de vins blancs et une série de vins rouges ayant des teneurs variées en acide tartrique. Le tableau I indique les valeurs trouvées pour chaque méthode. Pour chaque technique, on a noté le temps nécessaire pour obtenir dix résultats. Ce délai ne correspond pas toujours au temps de travail effectif qui est plus faible, notamment avec la méthode de KLING-PEYNAUD qui comporte une attente très longue.

TABLEAU I

Contrôle de l'exactitude des méthodes.
Dosage sur des vins additionnés de quantités connues d'acide tartrique.

	Méthode Kling-Peynaud			Méthode Pato			Méthode Rebelein			Méthode Schneyder		
	Dosé	Retrouvé	Ecart %	Dosé	Retrouvé	Ecart %	Dosé	Retrouvé	Ecart %	Dosé	Retrouvé	Ecart %
VIN ROUGE	2,77			2,82			2,34			1,60		
+0,5 g/l ...	3,35	0,58	+ 16	3,44	0,62	+ 24	2,64	0,30	— 40	1,95	0,35	— 30
+1 — ...	3,93	1,16	+ 16	4,08	1,26	+ 26	3,04	0,70	— 30	2,50	0,90	— 10
+1,5 — ...	4,49	1,72	+ 14	4,44	1,62	+ 8	3,59	1,25	— 16	3,10	1,50	0
+2 — ...	4,94	2,17	+ 8	4,99	2,17	+ 8	3,85	1,51	— 25	3,70	2,10	+ 5
+3 — ...	6,00	3,23	+ 7	5,87	3,05	+ 1,6	4,72	2,38	— 20	4,80	3,20	+ 7
VIN BLANC	3,46			3,54			2,58			1,45		
+0,5 g/l ...	3,94	0,48	— 4	4,05	0,51	+ 2	3,00	0,42	— 16	1,82	0,37	— 26
+1 — ...	4,38	0,92	— 8	4,53	0,99	— 1	3,40	0,82	— 18	2,35	0,90	— 10
+1,5 — ...	4,96	1,50	0	4,96	1,42	— 5,3	3,80	1,22	— 18	3,15	1,70	+ 13
+2 — ...	5,46	2,00	0	5,43	1,89	— 5,5	4,14	1,56	— 22	3,55	2,10	+ 5
+3 — ...	6,50	3,04	+ 1,3	6,55	3,01	+ 0,3	4,90	2,32	— 22	3,85	2,40	— 20

EXAMEN CRITIQUE DE CHAQUE METHODE

Méthode KLING-PEYNAUD :

La méthode est spécifique et sensible. A condition de respecter très exactement les temps de précipitation, la méthode est exacte. Elle permet de retrouver des additions de 1, 2 et 3 grammes d'acide tartrique faites à des vins blancs et des vins rouges avec des écarts variant de — 4 à + 16 % (tableau I).

D'autre part, des quantités de 1 à 3 grammes par litre d'acide tartrique ajoutées à un vin synthétique de composition suivante :

Na2 H PO4	2,00 g	Acide lactique	1,50 g
Acétate de K	1,00 —	Acide succinique	1,00 —
Ca Cl2	0,50 —	Acide citrique	0,70 —
Glycérine	11,00 —	Acide malique	2,50 —
Saccharose	6,00 —	Acide acétique	2,50 —
Ethanol	70,00 —	Eau q.s.p.	1.000,00 —

utilisé par M. BIEBER et WAGNER, ainsi que des quantités de 2 à 4 grammes par litre ajoutées à un cidre, permettent de montrer que l'acide tartrique ajouté est retrouvé avec une bonne précision (tableau II).

Nous pouvons donc dire que la valeur trouvée expérimentalement présente par rapport à la valeur réelle — connue par une addition — un écart faible et pratiquement négligeable.

TABLEAU II

CONTROLE DE L'EXACTITUDE DES MÉTHODES

Dosage de l'acide tartrique sur une solution synthétique et sur un cidre.

	Méthode KLING-PEYNAUD		Méthode PATO		Méthode REBELEIN		Méthode SCHNEYDER	
	Dosé	Ecart %	Dosé	Ecart %	Dosé	Ecart %	Dosé	Ecart %
Vin synthétique:								
+ 1 g/l	0,98	— 2	1,45	+ 45	1,08	+ 8	1,04	+ 4
+ 3 g/l	3,20	+ 6	3,60	+ 20	3,01	+ 3	2,68	— 11
Cidre :								
+ 2 g/l	2,00	0	1,98	— 11	1,72	— 14	1,76	— 12
+ 4 g/l	4,00	0	4,58	+ 15	3,55	— 11	4,03	+ 1

TABLEAU III

ÉTUDE STATISTIQUE DE LA REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS POUR LES QUATRE MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE ESSAYÉES

Les teneurs en acide tartrique sont exprimées en mg par litre. L'étude porte sur huit dosages. L'intervalle de reproductibilité est calculé pour un degré de confiance de 95 % à partir du coefficient de la table de FISCHER égal à 2,36.

Méthodes analytiques	VIN ROUGE			VIN BLANC		
	Moyenne	Ecart type	Intervale de reproductibilité	Moyenne	Ecart type	Intervale de reproductibilité
KLING-PEYNAUD	2.880	23	54	1.490	18	43
PATO	2.880	0	0	1.647	7	16
REBELEIN	3.135	35	83	1.630	96	226
SCHNEYDER-PLUHAR	2.322	105	248	1.143	132	311

La précision de ce dosage a été déterminée par analyse statistique de huit résultats obtenus sur un vin rouge et un vin blanc (tableau III). L'erreur type est du même ordre pour les deux séries (tableau III), soit $\pm$ 20 mg par litre environ.

Méthode PATO :

La durée de dosage est inférieure à la technique de KLING-PEYNAUD puisque la manipulation peut être effectuée en une demi-journée tout en ayant deux heures de précipitation. Nous comparerons plus loin les temps de dosage pour chaque méthode.

Le dosage a été effectué sur des vins additionnés d'acide tartrique comme précédemment (voir tableau I). Les écarts trouvés vont de -6 à $+26$ %, avec prédominance des valeurs supérieures aux quantités ajoutées. Ceci est d'ailleurs général, les résultats par la méthode PATO donnent des chiffres supérieurs d'environ 10 % à ceux obtenus par la méthode KLING-PEYNAUD. Les résultats sur le vin synthétique sont mauvais (tableau II). Pour addition de 1 g, l'erreur pourrait provenir de la précipitation de tartrate gauche, mais ceci n'est pas le cas pour une addition de 3 g.

Par contre, l'analyse statistique de huit résultats sur vin blanc et vin rouge donne une erreur type très faible de $\pm$ 10 mg par litre environ (tableau III).

Nous pouvons faire aussi d'autres observations : l'erreur constatée est d'autant plus forte que la quantité d'acide tartrique contenue dans la solution à doser est plus faible. La quantité de tartrate gauche de calcium qui précipite semble être d'autant plus grande qu'il y a moins d'acide tartrique dans la solution. La vitesse et la régularité d'affusion du permanganate de potassium sont très importantes. PATO préconise une affusion d'une goutte

par seconde environ. Nous avons employé un agitateur électromagnétique chauffant, permettant d'avoir une température et une agitation régulières. La fin du dosage est annoncée par une diminution de la vitesse d'oxydation.

Méthode REBELEIN :

Pour le choix de la résine Merck III pour la fixation de l'acide tartrique, nous renvoyons aux articles originaux de l'auteur. Nos essais ont montré que cette résine fixe bien 100 % d'acide tartrique, et nous avons suivi en tous points la méthode préconisée de REBELEIN.

La séparation sur résine n'appelle aucune remarque, sinon que les passages de l'acide acétique de lavage à 0,5 % du vin, des eaux de rinçage et de la solution d'élution doivent être très réguliers. Nous avons réglé l'écoulement à 1 à 2 gouttes par seconde environ.

Par contre, la méthode de dosage par colorimétrie appelle plus de réserve. Le tableau I donne les résultats d'addition d'acide tartrique à des vins blancs et des vins rouges sur lesquels avaient déjà été effectués les dosages par les méthodes KLING-PEYNAUD et PATO. Les écarts sont très variables et les chiffres obtenus sont pratiquemment toujours inférieurs aux quantités réelles ajoutées (les écarts vont de — 16 à — 40 %). La méthode accuse, par rapport à la méthode KLING-PEYNAUD, des écarts négatifs allant de — 0,4 à — 1,6 g par litre pour des additions de 0,5 à 3 g par litre d'acide tartrique, et il est important de constater que la différence va en s'accroissant quand les quantités d'acide tartrique augmentent.

Si on étudie la méthode, on constate que la faiblesse des résultats ne semble pas due au témoin. En effet, certains auteurs (FLEURY et COURTOIS par exemple) ont montré que la destruction de l'acide tartrique par l'acide périodique est totale et rapide, alors que les autres acides, tels que l'acide malique, l'acide citrique et l'acide lactique, ne sont pas attaqués. Toutefois les acides uroniques sont également détruits par l'acide périodique, ce qui peut introduire une erreur importante, surtout dans le cas des vins liquoreux.

Par contre, la réaction elle-même semble sujette à des variations assez importantes (tableau III). L'erreur moyenne est de 57 mg par litre et l'erreur type est de 96 mg par litre, c'est-à-dire qu'un degré de confiance de 95 % peut être accordé à un dosage individuel de + 0,2 g environ ; soit 2,6 méq.

Il faut noter que la courbe d'étalonnage a été contrôlée au cours des essais. Nous avons utilisé des cuves de 1 cm, ce qui nous a donné des densités optiques s'échelonnant entre 0,060 et 0,200. La précision n'est donc pas très grande. Il faudrait utiliser des cuves de 2 cm.

La durée d'une série de dosages (8 à 10 vins) demande en général entre deux heures et trois heures. La présence constante du manipulateur devant la série de colonnes est nécessaire afin d'éviter le risque de laisser les résines à découvert.

Méthode SCHNEYDER et PLUHAR :

Nous avons utilisé la méthode de SCHNEYDER et PLUHAR sur les mêmes vins que dans les techniques précédentes, ayant reçu dans les mêmes conditions les additions de 1,2 et 3 grammes d'acide tartrique par litre. Les écarts vont de — 30 à + 13 %.

TABLEAU IV

Comparaison des résultats de différentes méthodes de dosage de l'acide tartrique

(*Les chiffres sont des grammes par litre d'acide tartrique.*)

	METHODES			
	KLING-PEYNAUD	PATO	REBELEIN	SCHNEYDER
VINS ROUGES :				
Bordeaux 1964	2,29	3,12	1,87	2,05
Bordeaux 1962	2,00	1,77	1,95	1,60
Bordeaux 1962	3,60	3,51	3,36	3,25
Bordeaux 1962	3,02	3,24	2,76	2,59
Bordeaux 1962	3,27	3,29	2,94	2,88
Bordeaux 1962	3,33	3,34	2,95	3,13
Bordeaux 1962	2,56	2,59	2,43	2,50
B^{x} Supérieur 1964 .	2,85	2,91	1,80	2,27
B^{x} Supérieur 1962 .	2,54	2,70	1,64	2,12
Graves 1962	2,56	2,88	1,62	2,50
Médoc 1962	1,97	2,40	1,60	1,60
St-Emilion 1962 ...	2,60	2,87	2,16	2,15
St-Emilion 1961 ...	1,52	1,60	1,22	1,30
Pomerol	2,36	2,64	1,68	2,05
VINS BLANCS :				
Bordeaux 1964	3,67	4,50	3,56	3,67
Bordeaux 1964	3,46	3,91	3,40	3,46
Bordeaux 1962	1,58	1,65	1,36	1,00
Bordeaux 1962	1,59	1,69	1,42	1,39
Bordeaux 1962	2,00	1,94	1,73	1,60
Bordeaux 1962	3,39	3,19	2,73	3,04
Bordeaux 1962	3,27	3,29	2,69	2,68
Bordeaux 1962	3,33	3,35	2,85	3,13
Bordeaux 1962	2,70	2,85	2,24	2,78
Bordeaux 1962	2,56	2,60	2,25	2,50
Bordeaux 1962	3,02	3,24	2,51	2,59
1re Côtes B^{x}	1,10	1,26	1,07	1,08
Graves 1964	2,29	2,66	3,18	2,05
Graves 1965	1,90	1,86	1,82	1,45

TABLEAU V

Ecart avec la méthode KLING-PEYNAUD *en fonction des additions d'acide tartrique.*

	PATO	REBLEIN	SCHNEYDER
Vin blanc témoin :	+ 0,08	— 0,88	— 2,01
+ 0,5 g/litre	+ 0,09	— 0,94	— 2,12
+ 1,0 —	+ 0,15	— 0,98	— 2,03
+ 1,5 —	0	— 1,16	— 1,81
+ 2,0 —	— 0,03	— 1,32	— 1,91
+ 3,0 —	— 0,05	— 1,60	— 2,65
Vin rouge témoin :	+ 0,05	— 0,43	— 1,17
+ 0,5 g/litre	+ 0,09	— 0,71	— 1,40
+ 1,0 —	+ 0,15	— 0,89	— 1,43
+ 1,5 —	— 0,05	— 0,90	— 1,39
+ 2,0 —	+ 0,05	— 1,09	— 1,24
+ 3,0 —	— 0,13	— 1,28	— 1,20

Cependant cette méthode n'est pas fidèle. La précision du dosage a été déterminée comme précédemment par analyse statistique de huit résultats sur un vin rouge et de huit résultats sur un vin blanc. L'erreur type est de 105 à 132 mg par litre.

Il faut signaler dans cette méthode la difficulté de précipitation du bitartrate dans les vins liquoreux et les déficits en acide tartrique qui en résultent.

La méthode demande deux heures de précipitation et elle est donc semblable à ce point de vue à la méthode PATO. Cependant, la centrifugation est assez longue et délicate et peut être remplacée par une filtration. D'autre part, l'autorisation en France d'addition d'acide métatartrique oblige systématiquement à effectuer une hydrolyse acide avant le dosage pour éviter les perturbations apportées par cet inhibiteur des précipitations tartriques.

COMPARAISON DES METHODES

Dans le tableau IV, nous avons rassemblé les résultats obtenus avec les quatre techniques citées plus haut sur une série de 14 vins blancs et 14 vins rouges. Les résultats les plus forts sont presque toujours obtenus avec la méthode PATO, ce qui indique qu'il reste toujours une surcharge de précipité de racémate obtenu par une seule précipitation et que l'utilisation de la courbe d'étalonnage du permanganate ne permet pas de compenser avec certitude cette erreur. La méthode REBELEIN donne presque toujours les

résultats les plus faibles et surtout avec les vins rouges. De plus, si pour certains vins les résultats obtenus avec les quatre méthodes sont assez voisins, on observe dans d'autres cas des différences parfois très importantes, allant jusqu'à 1 g par litre, qui sont difficilement explicables.

Enfin, dans le tableau V, nous avons fait figurer les différences obtenues entre la méthode KLING-PEYNAUD d'une part, et les méthodes PATO, REBELEIN et SCHNEYDER-PLUHAR d'autre part, sur un vin blanc et un vin rouge additionné ou non de quantité connue d'acide tartrique. Nous constatons que les deux méthodes utilisant la précipitation du racémate permettent d'obtenir des résultats à peu près semblables, alors que les deux autres méthodes s'en écartent beaucoup, surtout la méthode SCHNEYDER-PLUHAR qui donne de plus des résultats irréguliers ; avec la méthode REBELEIN, on constate que l'écart augmente d'autant plus que la teneur en acide tartrique ajouté augmente.

CONCLUSIONS

Des résultats obtenus, il semble donc que, tant pour l'exactitude que pour la reproductibilité, c'est la méthode KLING-PEYNAUD qui donne les meilleurs résultats. La méthode PATO n'est pas suffisamment rigoureuse pour pouvoir être utilisée comme méthode de référence ; la méthode de REBELEIN paraît donner des résultats faibles, surtout pour de fortes concentrations en acide tartrique, et son utilisation n'est pas toujours très pratique ; la méthode SCHNEYDER-PLUHAR donne des résultats très variables provenant d'une précipitation parfois difficile du bitartrate de potassium dans certains vins liquoreux.

Mais il est certain que, pour l'instant, aucune méthode n'est absolument parfaite. Ce que l'on peut affirmer, à l'issue de ces essais, peut s'exprimer ainsi :

La meilleure méthode de dosage de l'acide tartrique consiste en la précipitation de cet acide sous forme de racémate de calcium avec double précipitation, mais les meilleures conditions de précipitation, d'insolubilisation et de détermination du racémate de calcium sont encore à l'étude pour fixer une technique rigoureuse afin d'obtenir des résultats exacts.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BERTHELOT M. et DE FLEURIEU A. : *Ann. Phys. Chim.*, 1865, *5*, 177.

(2) REBOUL J. : *Pharm. et Chimie*, 1880 (d'après L. MAGNIER DE LA SOURCE). *Analyse des Vins*, Gauthiers-Villars et Masson, éd., Paris 1961.

(3) DUBAQUIE J. : *Ann. Fals. Fraudes*, 1932, 284-285.

(4) NÈGRE E., DUCAL A. et EVESQUE J.M. : Ann. Techn. INRA 1958, *1*, 31-101.

(5) SCHNEYDER J. et PLUHAR G. : *Feuillets verts de l'O.I.V.*, n° 23-10.

(6) KLING A. : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1910, *7*, 567. KLING et FLORENTIN, *Bull. Chim. Fr.*, 1912, *11*, 886-889.

(7) SEMICHON L. et FLANZY M. : *Ann. Fals. Fraudes*, 1933, 403-406.

(8) PATO M. : *Bull. Off. Intern. Vin*, 1944, *162*, 84.

(9) PEYNAUD E. : *Ann. Fals. Fraudes*, 1936, 272.

(10) FLEURY P. et COURTOIS J. : Institut international de Chimie Solvay, 8e Conseil de Chimie, 10-15 sept. 1950. 279-360.

(11) FERRE L. : *Ann. Fals. Fraudes*, 1928, 82.

(12) JAULMES P. et coll. : *Feuillets verts de l'O.I.V.*, n° 82.

(13) PUISSANT J. : *Ann. Techn. Agric.*, 1954, *1*, 57-66.

(14) SCHENKER H.H. et WILLIAM : *Analyt. Chim.*, 1953, 25, 1637.

(15) COURTOISIER A.J. et RIBEREAU-GAYON J. : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, *1*, 350-355.

(16) ROUX L. et LESAINT C. : Ann. Phys. Veget., 1959, *1*, 83-91.

(17) REBELEIN : *Dtsch. Lebensm.* Runds. 1961, *2*, 36 et 1963, *5*, 159 et 129.

(18) LAVEUX et BOUE J. : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, 369-381.

(19) LE ROUX P. : *Ann. Phys. Végét.*, 1959, *3*, 223-229.

(20) CHARPENTIE Y. et PEYNAUD E. : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, 712.