

Mode opératoire.

a. **Cas des vins blancs.** — Avec une pipette très exactement calibrée à 1^{c.c.}, on prélève 1^{c.c.} de vin qu'on introduit dans un matras jaugé de 50^{c.c.} et on achève de remplir ce récipient, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau qui peut être de l'eau commune à la condition que cette dernière renferme moins d'un dixième de milligramme de P²O⁵ par litre, ce qui est la règle pour les bonnes eaux potables, mais ce dont on devra s'assurer par un essai direct.

Le vin, ainsi dilué au cinquantième, étant rendu homogène par agitation, on en prélève 5^{c.c.} qu'on introduit dans le tube qui a servi à préparer les étalons, on leur ajoute VI gouttes de réactif molybdoso-molybdique¹⁰⁾, ou III gouttes de réactif molybdeux et VI gouttes de réactif S. M. dilué au quart, et on porte à l'ébullition dans les conditions opératoires indiquées précédemment.

Cela fait et après, refroidissement, on décante le liquide, devenu bleu, dans un tube de même calibre et de même verre que les tubes étalons, on en complète, s'il y a lieu, le volume à 5^{c.c.} et on compare l'intensité de sa teinte à celle des tubes étalons eux-mêmes. Si, par exemple, cette teinte s'identifie à celle du contenu du tube 6, on dit que le vin essayé renferme :

$$6 \text{ mgr.} \times 50 = 0 \text{ gr. } 30 \text{ de P}^2\text{O}^5, \text{ par litre.}$$

Si cette teinte est comprise entre celle des tubes 8 et 10 mais plus près de ce dernier, on en conclura que le vin renferme :

$$9 \text{ mgr. } 5 \times 50 = 0 \text{ gr. } 47 \text{ de P}^2\text{O}^5, \text{ par litre}$$

à 1 centigramme près, environ.

En d'autres termes, le poids de P²O⁵, existant dans 1 litre du vin essayé, est donné en multipliant par 0 gr. 05 le numéro réel — ou calculé¹¹⁾ quand la teinte est intermédiaire entre celle du contenu de deux tubes successifs marqués — du tube étalon dont le liquide a une intensité de teinte se rapprochant le plus de celle qu'aura fournie le vin dilué.

Lorsque la teinte obtenue dépasse celle de l'étalon 12, ce qui

¹⁰⁾ Quand le réactif est préparé depuis plusieurs jours, on augmente le nombre, de gouttes, à ajouter, d'une goutte tous les deux ou trois jours pour compenser sa diminution de titre en molybdène réduit, provenant de l'oxydation spontanée qu'il a pu subir.

¹¹⁾ C'est ainsi que, dans l'exemple choisi, le numéro calculé est 9,5 qui se rapproche plus de la valeur 10 que la moyenne (10 + 8 : 2 = 9) des deux numéros successifs marqués 8 et 10.

est assez rare, on étend à moitié le liquide représentant déjà la dilution au cinquantième; on traite à l'ébullition, comme il a été indiqué, 5^{cc}. de cette nouvelle dilution additionnés, suivant la technique ordinaire, des réactifs précités et, après comparaison chromoscopique, on calcule comme précédemment, mais en doublant les résultats obtenus.

b. *Cas des vins rouges.* — On opère absolument comme avec les vins blancs mais en tenant compte que ces liquides, même dilués, conservent toujours une teinte plus ou moins rosée qui s'exalte vers le rose vif quand ils sont acidulés, comme c'est le cas par addition des réactifs molybdiques.

Dans ces conditions, cette teinte rosée se superpose à la teinte bleue, fournie par les phosphates, pour donner un coloration violacée qui n'est plus, immédiatement, comparable à celle des étalons.

On tourne, avec la plus grande facilité, ce petit inconvénient apparent, en plaçant devant ou derrière les étalons, au bloc de Walpole, un tube de verre identique à ceux-ci et dans lequel on aura mis 8 à 10^{cc}. de la dilution vineuse additionnés d'une goutte d'acide sulfurique étendu au dixième. Devant ou derrière le tube contenant l'essai à comparer, on mettra un autre tube renfermant seulement de l'eau.

La teinte parasite est, ainsi, compensée à merveille et n'affecte, en rien, la rigueur des dosages.

Cette technique, rigoureusement suivie, fournit, dans un temps extrêmement court, des résultats d'une constance surprenante. Elle ne nécessite pas d'adaptation spéciale et permet, en outre, de mener rapidement, en série, un nombre important de déterminations de phosphates, dans le vins.

Les exemples suivants donneront une idée de la constance de la méthode: Un vin rouge de la région de Léognan (en Gironde), d'authenticité certaine, a été examiné à l'aide de cette méthode par quatre opérateurs différents dont chacun a trouvé 0 gr. 32 d'ion phosphorique, par litre de liquide.

1^{cc}. du même vin, dilué à 50^{cc}. avec de l'eau, après incorporation, dans la dilution, de 1 gramme soit de sucre ordinaire, soit de sucre interverti, de 1^{cc}. d'alcool absolu, de 0 gr. 10 d'acide tartrique et de 1 gramme de glycérine — ce qui correspond à des doses décuples pour les trois premiers de ce corps, et centuples pour le dernier, de celles qu'on trouve pour les constituants

massifs, habituels, des vins, même les plus sucrés — a fourni, encore, 0 gr. 32 d'ion phosphorique, par litre.

Dans un essai identique mais où le même vin avait été additionné de 0 gr. 18 d'ion phosphorique, par litre, on a retrouvé 0 gr. 50 de cet ion, ce qui correspond bien à la quantité calculée:

$$0 \text{ gr. } 32 + 0 \text{ gr. } 18 = 0 \text{ gr. } 50.$$

Ces chiffres montrent, indiscutablement, que les constituants ordinaires du vin, même ajoutés à des doses énormes, sont sans influence sur la rigueur des dosages, par céruléo-molybdimétrie, pratiqués suivant la technique plus haut indiquée.

On doit en déduire qu'aux proportions où ils existent dans les vins, ils ne peuvent amener aucune perturbation, à la base même de l'opération et que les chiffres trouvés représentent bien le phosphore minéral des vins.

On peut même dire que ce procédé est, actuellement, le seul pouvant donner ce phosphore minéral, tous les autres nécessitant la destruction préalable des matériaux organiques laquelle entraîne la minéralisation fatale du phosphore organique qui se trouve constamment dans les vins sous forme de combinaisons éthérées: glycériques, hexosiques, inositiques ou autres et dont la présence, pour certaines au moins, est expliquée par les théories modernes sur le mécanisme de la fermentation alcoolique.

Mais il se prête, aussi, à la détermination exacte et très rapide du phosphore total — d'où l'on peut déduire le phosphore organique — en opérant comme suit:

1^{cc}. de vin est évaporé dans une capsule de platine à fond rond (on peut, également, se servir d'un récipient en quartz ou en porcelaine) jusqu'à formation d'extrait presque sec. Au résidu, on ajoute X gouttes d'acide azotique; on évapore de nouveau et dessèche jusqu'à forte carbonisation. On ajoute encore V gouttes d'acide azotique; enfin, on évapore et calcine, jusqu'à obtention de cendres blanches.

On reprend, ensuite, par 20^{cc}. d'eau qu'on additionne d'une goutte d'acide sulfurique pur, on porte à l'ébullition, on décante dans un matras jaugé de 50^{cc}. et, avec de l'eau dont une partie aura servi à laver la capsule, on complète le volume, jusqu'au trait de jauge, après complet refroidissement.

Avec 5^{cc}. de cette dilution on fait, comme plus haut, la détermination colorimétrique de P²O⁵.

Le vin rouge, pris précédemment comme exemple, a ainsi fourni 0 gr. 38 de phosphore total ce qui correspond à 0 gr. 38 — 0 gr. 32 = 0 gr. 06 de phosphore organique, également exprimé en P^2O^5 .

Quand les vins rouges sont sucrés, on porte la première dose d'acide azotique à XX gouttes, la seconde à X, cette seconde addition se faisant lorsque, après dessiccation avancée et début de calcination, le résidu s'est fortement caramélisé.

Enfin, on fait une troisième addition de X gouttes du même acide, une fois la carbonisation obtenue et avant l'ultime calcination.

Le temps total de l'essai, dosage compris, ne dépasse pas dix minutes.

C'est en employant cette méthode que nous avons obtenu les résultats suivants sur des échantillons de vins d'une authenticité certaine.

VINS ROUGES

CRUS	Années	P^2O^5 minéral par litre
SAINT-EMILION Château Ballan	1926	0 gr. 55
— — Bellevue	—	0 gr. 50
— — Peyreau	—	0 gr. 42
— — Mirbande	—	0 gr. 40
— — Rose	—	0 gr. 39
— — Guadet	—	0 gr. 30
— — Parsac	1927	0 gr. 38
— — Rabion	—	0 gr. 38
— — Puisseguin	—	0 gr. 30
POMEROL — Goupil	—	0 gr. 28
SAINT-JULIEN — Gruaud Laroze	1926	0 gr. 36
PAULLAC — Mouton d'Armailhac	—	0 gr. 40
MAGAU — Carrière	1927	0 gr. 45
— — Cusseau	—	0 gr. 36
— — Fine Rose	—	0 gr. 35
LUGON-FRONSAC — —	—	0 gr. 35
ARQUES-FRONSAC — —	—	0 gr. 57
BELVES — Beauvoir	1926	0 gr. 42
— — Puy Arnaud	1887	0 gr. 32
CADAUJAC Domaine de Chantecrit	1887	0 gr. 42
— — —	1898	0 gr. 40
— — —	1924	0 gr. 42

VINS BLANCS

CRUS	Années	P ² O ⁵ minéral par litre
SAUTERNES Château Raymond Lafon	1920	0 gr. 55
— — Guiraud de Suduiraud	—	0 gr. 58
SAINT-MAXANT — de Malagarre	—	0 gr. 25
CADAUJAC Domaine de Chantecrit	1922	0 gr. 30

La moyenne, calculée sur 30 vins rouges parmi lesquels se trouvaient tous ceux qui figurent sur le tableau ci-dessus a été de 0 gr. 38 de P²O⁵ minéral, par litre; le dosage colorimétrique, pratiqué sur leur mélange a fourni, exactement, le même chiffre.

c. Cas des autres boissons fermentées. — Les techniques qui viennent d'être indiquées, pour les vins, sont applicables aux moûts après filtration et à toutes les boissons fermentées (bières, cidres, poirés, vinaigres, etc.).

Dans le cas des vinaigres on peut ainsi, avec leur aide, se rendre compte, immédiatement, si le produit est d'origine vinaigre, ou purement issu de l'acool; ou, encore, s'il a été préparé par dilution d'acide acétique.

Le rapport $\frac{P \text{ organique}}{P \text{ minéral}}$ si facile à établir par cette méthode, sera, en outre, susceptible d'apporter à l'œnologie un nouvel élément pour l'appréciation des fraudes possibles et même pour suivre l'évolution des fermentations, remédier, en certains cas, à l'insuffisance phosphatique des moûts pour le développement des levûres, etc. etc.

En un mot, la méthode céruléo-molybdimétrique permet de poursuivre, avec la plus grande aisance, une série de questions que l'insuffisance ou la difficulté des procédés connus, ne permettaient pas jusqu'ici d'aborder.

2° Dans les terres, les engrais et les minerais phosphatés.

a. Cas de l'ion phosphorique soluble dans l'eau. — 5 grammes de terre — préparée suivant les procédés classiques d'échantillonnage — sont mis dans un flacon d'environ 100^{cc} et additionnés de 50^{cc} d'eau. On bouche, agite à plusieurs reprises pendant un quart d'heure et on filtre.