# Le fer et le vin

par Jean-Louis VIGNES, Gilles ANDRÉ, Frédéric KAPALA,
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :
Économie - Industrie - EXC-1
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex
et Bertrand DAULNY
Laboratoire œnologique SICAVAC - 18300 Sancerre

La principale expérience proposée dans cet article précise les précautions à prendre pour réussir, sans risque, le dosage intitulé «dosage de l'élément fer dans un vin blanc par une méthode colorimétrique» du nouveau programme de chimie de la classe de terminale scientifique, enseignement de spécialité. Le dosage de l'élément fer dans un vin rouge est également traité. Des expériences complémentaires permettent d'illustrer le problème posé aux viticulteurs et aux œnologues par une teneur trop élevée en fer d'un vin et de le résoudre par un traitement approprié qui bien que classique pour un chimiste reste spectaculaire.

## 1. LA CASSE PHOSPHATO-FERRIQUE

### 1.1. Généralités [1]

Au cours de l'élaboration d'un vin ou au cours de son stockage, un accident classique peut se produire. Il se traduit par un trouble du vin, celui-ci étant particulièrement visible et gênant, notamment sur le plan gustatif, pour un vin blanc. Ce trouble se forme par précipitation de phosphate de fer (III), $FePO_4$ blanc jaunâtre. Pour cette raison ce phénomène porte également le nom de casse blanche.

Dans le cas de vins rouges, une teneur trop importante en fer (III) peut entraîner la formation d'un complexe tanin-fer donnant une casse bleue ou d'un complexe colorant-fer donnant une casse noire. Dans la suite de cet article, nous ne développerons que la casse blanche d'un vin blanc.

Les ions phosphate présents dans un vin sont apportés par le raisin et, lors de la fermentation, par ajout de phosphate d'ammonium (0,1 à 0,15 $g.L^{-1}$) qui aide le développement des levures. L'élément fer a

plusieurs origines. Il est naturellement présent dans le raisin (à des teneurs faibles, comprises entre 2 et 5 $mg.L^{-1}$ de vin) et il peut également provenir de projections de terre sur les grains. Toutefois la source la plus importante de fer susceptible d'entraîner une teneur trop importante de cet élément dans le vin est constituée par les instruments et le matériel utilisé pour vendanger le raisin, le presser, stocker et manipuler le vin. Des outils rouillés, la présence de boulons en acier (non protégé de l'oxydation) dans les pressoirs, des cuves en ciment en mauvais état (le ciment libère de l'aluminoferrite de calcium - $Ca_2AlFeO_5$) peuvent entraîner une dissolution du fer dans le milieu acide (pH de 3,0 à 3,5) que constitue le vin.

Le vin étant, à l'abri de l'air, un milieu réducteur, les ions du fer sont essentiellement à l'état réduit $Fe^{2+}$. Le phosphate de fer (II) $Fe_3(PO_4)_2$ est soluble pour les teneurs présentes dans un vin. Toutefois, au cours de son élaboration, particulièrement lors des pompages et transvasements, ainsi que lors du débouchage des bouteilles, le contact avec le dioxygène de l'air et la dissolution de celui-ci dans le vin, entraîne une oxydation partielle de $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$ et, si la teneur en $Fe^{3+}$ est suffisante, le phosphate de fer (III), $FePO_4$ peut précipiter.

La plus grande partie du fer présent dans un vin n'est pas libre, sous forme d'ions $Fe^{2+}$ ou $Fe^{3+}$, mais forme des complexes, par exemple avec l'acide tartrique (formation, par exemple, de l'ion tritartratoferrate III, $[Fe(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$). De même avec les acides malique et citrique et de nombreux autres composés. Ces complexes ont, en général, des constantes de formation grandes et ne libèrent pas facilement leur fer. En conséquence, le fer contenu dans ces complexes, dissimulé ainsi aux ions phosphate, ne participe pas à la casse blanche ou alors, il faut déplacer les équilibres de formation de ces complexes ce qui n'est pas possible pour un vin s'il ne subit pas de traitement particulier. Cela explique que des vins naturellement riches en acide citrique, tels que, par exemple, les vins de Sauternes qui contiennent souvent plus de 0,5 $g.L^{-1}$ d'acide citrique, sont protégés de la casse blanche.

Un calcul simple montre qu'il faut une très faible concentration en fer (III) pour atteindre la valeur du produit de solubilité de $FePO_4$, $pK_s = 21{,}9$. En effet, si on suppose une teneur de $10^{-1}$ $g.L^{-1}$ d'ions phosphate, une concentration d'environ $6{,}5.10^{-18}$ $g.L^{-1}$ de fer (III) est suffisante pour entraîner la précipitation du phosphate de fer (III). Dans

ces conditions, si le fer (III) n'était pas, en très grande partie, fixé dans divers complexes solubles, tous les vins seraient cassants. Par ailleurs, pour obtenir un précipité observable, il ne suffit pas d'atteindre la valeur du produit de solubilité. Lorsque le produit de solubilité de $FePO_4$ est atteint le phosphate est d'abord à l'état colloïdal et le vin reste limpide. Pour former un trouble, il faut que le phosphate flocule et dans le vin divers composés agissent sur la floculation. En conséquence, dans la pratique, on considère que pour qu'un vin présente un risque de casse, il faut que sa teneur totale en fer dépasse, selon le type de vin, 10 à 20 $mg.L^{-1}$.

Le moyen le plus efficace pour éviter la casse ferrique est de contrôler la teneur du vin en fer. Si cette teneur est trop élevée ($> 10\ mg.L^{-1}$), à cours terme, il faudra traiter le vin pour la faire diminuer et ainsi éviter tout risque (voir la quatrième partie de cet article). L'origine d'une teneur élevée est, en général, à rechercher dans le manque de soin apporté lors de la manipulation du raisin et de l'élaboration du vin. Lors des vendanges futures, il faudra éviter, l'emploi de fourches métalliques, de récipients en acier non inoxydable... et il faudra également veiller à l'état de corrosion des parties métalliques des pressoirs. L'utilisation d'un matériel en acier inoxydable permet, en général, d'éviter la casse ferrique.

Par ailleurs, la casse ferrique est sensible à de nombreux facteurs qui jouent, en général, sur l'état d'oxydation du fer, sa complexation ou la solubilité du phosphate de fer (III) :

– le froid favorise la casse,

– l'exposition à la lumière solaire (les rayons UV sont réducteurs) peut faire disparaître la casse,

– la présence de cuivre accélère le phénomène de casse ferrique et si sa concentration est supérieure à $0{,}5\ mg.L^{-1}$, il est lui même susceptible de donner une casse appelée casse cuivrique qui donne un précipité riche en sulfure cuivrique,

– les vins liquoreux, riches en acide citrique, sont peu sensibles à la casse,

– une forte teneur en ions phosphate favorise la casse.

### 1.2. **Partie expérimentale**

***Précautions et risques particuliers***

Les expériences proposées ne présentent pas de risque particulier. Toutefois, il est évidemment hors de question de consommer le vin après qu'il ait subi les divers traitements proposés dans cet article.

***Matériel et produits***

– Pipette de 10 mL.

– Pipette de 1 mL graduée en 0,1 mL.

– Trois à cinq béchers ou erlenmeyers de 50 ou 100 mL pour chaque expérience.

– Solution aqueuse de chlorure de fer (III) à 0,0716 mol.$L^{-1}$ (4 g.$L^{-1}$ de fer) préparée avec 19,36 g de $FeCl_3$,$6H_2O$ pour 1 L (ne pas ajouter d'acide dans cette solution).

– Solution aqueuse d'hydrogénophosphate d'ammonium à 0,0645 mol.$L^{-1}$ (6 g.$L^{-1}$ de $PO_4^{3-}$) préparée avec 8,52 g de $(NH_4)_2HPO_4$ pour 1 L.

– Vin blanc (nous avons utilisé du Sancerre blanc 1992 et 1993).

#### 1.2.1. **Mise en évidence de la casse ferrique : influence de la concentration en fer (III) et en ions phosphate**

Nous nous proposons d'illustrer le phénomène de la casse ferrique. Pour cela, nous prenons un vin blanc quelconque qui normalement ne doit pas présenter de casse ferrique et pour provoquer cette casse, nous augmentons artificiellement sa teneur en ions fer (III). Afin d'obtenir des résultats immédiatement observables, nous utilisons des ajouts importants d'ions fer (III) introduits sous forme de faibles volumes de solutions concentrées.

***Essai préalable***

Un vin étant un produit naturel, sa composition chimique finale dépend de très nombreux facteurs : cépage, nature des sols, exposition, conditions climatiques, conditions de vinification... En particulier, il faudra vérifier au préalable que la teneur du vin en ions phosphate est suffisante pour assurer la casse ferrique lorsque la teneur en fer (III) augmentera. Pour cela, ajouter à 10 mL de vin, 0,5 mL de solution de fer (III). Si après deux à trois minutes un trouble apparaît, il ne sera pas nécessaire de rajouter des ions phosphate. Si par contre, après ajout des ions de fer (III) le vin ne se trouble pas, ajouter pour toutes les

expériences proposées dans cette première partie, 0,1 mL de solution d'ions phosphate.

Lors de la mise au point de ces expériences, sur du Sancerre blanc provenant du même producteur, nous avons constaté que le millésime 1992 ne nécessite pas l'ajout d'ions phosphate alors que le millésime 1993, trop pauvre en ions phosphate, implique un ajout. Cette différence de comportement provient de la nature du milieu nutritif utilisé pour développer les levures : phosphate d'ammonium en 1992, sulfate d'ammonium en 1993.

***Expérience***

Verser 10 mL de vin dans quatre béchers et éventuellement 0,1 mL de solution d'ions phosphate.

– Dans le premier bécher ajouter 0,5 mL de solution de fer (III), soit une teneur de 190 $mg.L^{-1}$ de fer (III).

– Dans le deuxième bécher ajouter 0,2 mL de solution de fer (III).

– Dans le troisième bécher ajouter 0,1 mL de solution de fer (III).

– Dans le quatrième bécher ajouter 0,1 mL de solution de fer (III) et 0,5 mL de solution d'ions phosphate.

***Observations et interprétation***

– Premier bécher : apparition d'un précipité au bout de deux à trois minutes.

– Deuxième bécher : apparition d'un précipité au bout de quelques heures.

– Troisième bécher : pas de précipité après trois jours.

– Quatrième bécher : léger trouble après quelques heures (une nuit).

La casse ferrique ne se produit que si les teneurs en $Fe^{3+}$ et $PO_4^{3-}$ sont suffisamment élevées.

**Remarque :** Comme nous l'avons précisé, la composition d'un vin est très variable et en particulier la teneur des divers composés qui peuvent donner des complexes avec le fer (III) peut extrêmement varier. En conséquence, les volumes de solution à ajouter peuvent être différents d'un vin à un autre.

### 1.2.2. **Étude de l'influence de l'état d'oxydation du fer**

***Produits complémentaires***

– Solution de thiocyanate de potassium, KSCN, à 200 $g.L^{-1}$ (2,06 $mol.L^{-1}$).

– Zinc en poudre.

– Eau oxygénée à vingt volumes.

– Éventuellement, air comprimé ou dioxygène.

***Expérience***

Dans un bécher placer environ 10 mL de solution de fer (III) et ajouter une pointe de spatule de zinc en poudre afin de réduire totalement les ions de fer (III) en fer (II). Agiter quelques secondes et constater la décoloration de la solution. Vérifier, sur un prélèvement, en présence de quelques gouttes de solution de thiocyanate de potassium, l'absence de coloration rouge due au fer (III).

Verser 10 mL de vin dans quatre béchers et éventuellement 0,1 mL de solution d'ions phosphate.

– Dans le premier bécher ajouter 1 mL de solution de fer (III).

– Dans le deuxième bécher ajouter 1 mL de solution de fer (II).

– Dans le troisième bécher ajouter 1 mL de solution de fer (II) et 0,3 mL d'eau oxygénée à vingt volumes.

– Dans le quatrième bécher ajouter 1 mL de solution de fer (II) et faire barboter dans la solution, si l'on dispose de ce matériel, de l'air ou du dioxygène pendant plusieurs heures (une nuit).

***Observations et interprétation***

– Premier bécher : précipitation au bout de deux à trois minutes.

– Deuxième bécher : pas de précipité au bout d'un jour.

– Troisième bécher : apparition immédiate d'un précipité.

– Quatrième bécher : apparition d'un précipité après une nuit de traitement.

La casse ferrique ne se produit qu'avec le fer au degré d'oxydation III.

### 1.2.3. **Étude de l'influence de la complexation des ions du fer (III)**

***Produits complémentaires***

– Solution aqueuse de citrate de sodium à 0,1 mol.$L^{-1}$ préparée avec 2,94 g de $C_6H_5O_7Na_3,2H_2O$ pour 1 L.

– Cachet d'aspirine (1 g d'acide acétylsalicylique) tamponné effervescent (UPSA®).

***Expérience***

Verser 10 mL de vin dans trois béchers et éventuellement 0,1 mL de solution d'ions phosphate.

– Dans le premier bécher ajouter 0,5 mL de solution de fer (III).

– Dans le deuxième bécher ajouter 1 mL de solution de citrate puis 0,5 mL de solution de fer (III).

– Dans le troisième bécher ajouter 1/4 de cachet d'aspirine puis 0,5 mL de solution de fer (III).

***Observations et interprétation***

– Premier bécher : précipitation au bout de deux à trois minutes.

– Deuxième bécher : pas de précipité au bout de trois jours. La coloration jaune du vin est accentuée par la formation d'un complexe fer-ions citrate de couleur jaune.

– Troisième bécher : pas de précipité au bout de trois jours, on constate seulement qu'une partie de l'aspirine n'est pas dissoute.

La casse ferrique peut être évitée en augmentant la teneur en complexants du fer (III).

### 1.2.4. **Étude de l'influence du pH**

***Produit complémentaire***

– Solution d'acide chlorhydrique à 1 % (1 mL d'acide concentré pour 100 mL, soit 0,126 mol.$L^{-1}$).

### *Expérience*

Verser 10 mL de vin dans les cinq béchers et éventuellement 0,1 mL de solution d'ions phosphate.

– Dans le premier bécher ajouter 0,5 mL de solution de fer (III) et mesurer le pH.

– Dans le deuxième bécher ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique à 1 % puis 0,5 mL de solution de fer (III) et mesurer le pH.

– Dans le troisième bécher ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique à 1 % puis 0,5 mL de solution de fer (III) et mesurer le pH.

– Dans le quatrième bécher ajouter 6 mL d'acide chlorhydrique à 1 % puis 0,5 mL de solution de fer (III) et mesurer le pH.

– Dans le cinquième bécher ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 % puis 0,5 mL de solution de fer (III) et mesurer le pH.

### *Observations et interprétation*

– Du premier bécher au troisième bécher : précipitation en quelques minutes pour des pH compris entre 3,30 et 2,28.

– Quatrième et cinquième béchers : pas de précipité au bout d'un jour, pour des pH de 1,54 et 1,38.

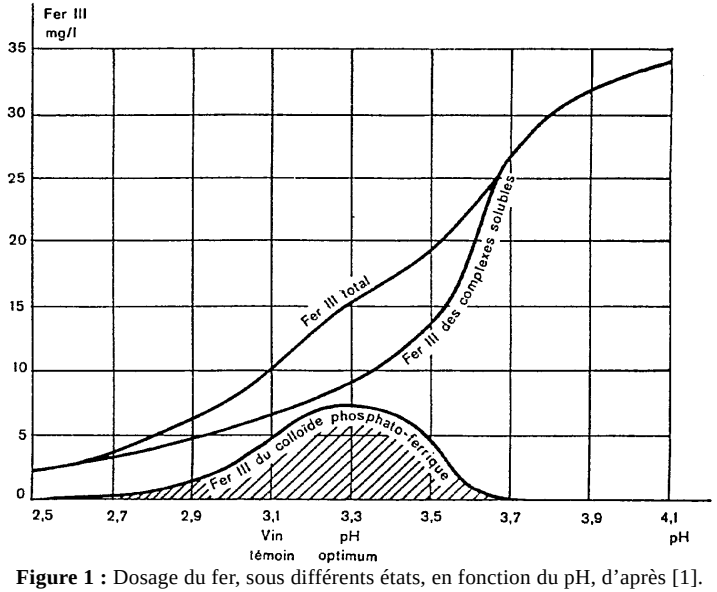


**Figure 1 :** Dosage du fer, sous différents états, en fonction du pH, d'après [1].

La diminution du pH a deux influences contradictoires sur la casse ferrique. D'une part elle favorise la dissolution du phosphate ferrique mais, d'autre part, elle libère le fer fixé dans divers complexes. L'augmentation du pH joue un rôle inverse. En définitive, il n'existe qu'une zone de pH (figure 1), qui est malheureusement celle correspondant au pH du vin, dans laquelle la casse ferrique se produit [1].

## 2. DOSAGE DE L'ÉLÉMENT FER DANS UN VIN BLANC

Ce texte a été rédigé pour que le dosage puisse être effectué à l'aide d'une échelle de teinte. Il a été complété par un dosage spectrophotométrique pour illustrer une technique couramment employée dans les laboratoires d'œnologie. Ces laboratoires utilisent également des dosages spectrophotométriques en formant des complexes colorés avec des ions hexacyanoferrate, l'orthophénantroline... L'absorption atomique est également employée.

Nous avons diminué fortement la concentration de l'eau oxygénée utilisée par les laboratoires œnologiques afin de réduire les dégagements, inférieurs aux doses toxiques, de cyanure d'hydrogène. Le problème des risques liés au dégagement de HCN est développé en annexe.

Les solutions étalons sont stables au cours du temps. Par contre, le vin, en présence des divers réactifs, doit être dosé dans l'heure qui suit.

### *Matériel et produits*

– Six à onze tubes à essais identiques (même diamètre et même transparence), de 15 à 25 mL, munis de bouchons.

– Un porte-tubes à essais.

– Pipettes graduées ou jaugées de 10 mL, 1 mL et 0,5 mL.

– Cinq à dix fioles jaugées de 100 mL destinées à préparer les solutions étalon (ces solutions peuvent-être préparées au préalable, ce qui évite d'utiliser un grand nombre de fioles jaugées).

– Matériel optionnel pour l'étude spectrophotométrique : un spectrophotomètre ou un spectrocolorimètre dans le spectre visible muni des cuves appropriées.

– Acide chlorhydrique, HCl, concentré (12,6 $mol.L^{-1}$).

– Solution d'acide chlorhydrique à 1 % (1 mL d'acide concentré dans 100 mL, soit 0,126 $mol.L^{-1}$),

– Solution aqueuse de thiocyanate de potassium, KSCN, à 200 $g.L^{-1}$ (2,06 $mol.L^{-1}$).

– Eau oxygénée, $H_2O_2$ à 20 vol. diluée juste avant utilisation à 0,2 vol.

– Alun de fer et d'ammonium, $Fe_2(SO_4)_3,(NH_4)_2SO_4,24\ H_2O$, (964,39 $g.mol^{-1}$).

– Vin blanc (Sancerre blanc 1992 dans notre cas).

### 2.1. **Dosage du fer total**

#### 2.1.1. **Principe du dosage**

On réalise le dosage total de l'élément fer présent dans un échantillon de vin blanc en formant un complexe coloré en rouge entre le fer à l'état d'oxydation III et l'ion thiocyanate. Dans un vin, le fer est d'une part engagé, en grande partie, dans des complexes, ce qui masque sa présence lors du dosage, et d'autre part présent sous ses deux degrés d'oxydation (II majoritairement et III). Un traitement par l'acide chlorhydrique permet de décomplexer le fer et ainsi de le libérer pour qu'il puisse être dosé. Un traitement par l'eau oxygénée permet d'oxyder le fer II, portant tout le fer présent au degré d'oxydation III, forme sous laquelle il sera dosé.

Lors de l'ajout des ions thiocyanate, il se forme initialement le complexe $FeSCN^{2+}$ selon l'équilibre :

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} FeSCN^{2+}$$

La constante de cet équilibre est $K_f = 10^{2,1} = 126$. Cette valeur étant faible, on opère avec un fort excès de ligand pour déplacer l'équilibre vers la droite (un à dix ions ferrique pour dix mille ions thiocyanate). En fait plusieurs complexes coexistent (voir en Annexe) et nous avons vérifié que, dans nos conditions opératoires, il n'y a plus d'ions ferrique libres.

### 2.1.2. **Préparation des solutions et étalonnage**

***Solution mère et solutions étalons***

On réalise une solution acide de fer (III) à 100 $mg.L^{-1}$ ($1{,}8.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) en dissolvant 0,863 g d'alun de fer et d'ammonium dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 %, et on complète à 1 L par cette dernière. On choisit ce sel ferrique car il n'est pas sujet à une hydratation complémentaire et on ne fait ainsi pas d'erreur sur la teneur en fer de la solution.

On prépare, à partir de la solution mère, à l'aide de fioles jaugées et de pipettes, cinq à dix solutions étalons, de titre en fer compris entre 1 et 10 $mg.L^{-1}$.

**Remarque :** Le solvant dans le vin n'est pas l'eau, mais un mélange eau / éthanol à 12 % vol. d'éthanol. Nous avons vérifié que le spectre du complexe est le même dans l'eau et dans ce mélange : il est donc inutile de préparer des solutions étalons alcooliques.

***Préparation de l'échelle de teinte***

Dans chaque tube à essais on introduit 10 mL de solution étalon, 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 1 mL d'eau oxygénée à 0,2 vol. On agite puis on ajoute 1 mL de solution de thiocyanate de potassium. On place les tubes, par ordre de concentration en fer croissante, sur un porte-tubes et on constate que la coloration rouge des solutions est d'autant plus intense que la concentration en fer est élevée.

***Réalisation de la courbe étalon***
(concerne seulement le dosage spectrophotométrique)

Le maximum d'absorption d'une solution contenant 10 $mg.L^{-1}$ de fer (III) se situe à 465 nm (figure 2a). C'est à cette longueur d'onde que les absorbances seront mesurées.

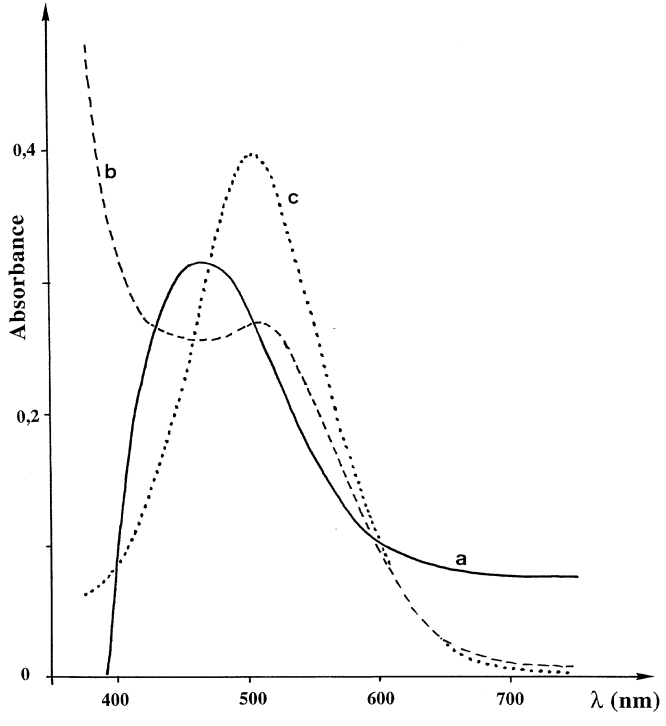


**Figure 2 :** spectres d'absorptions :

***a*** - complexes fer (III) - ions thiocyanate, en phase aqueuse.

***b*** - Sancerre rouge.

***c*** - complexes fer (III) - ions thiocyanate, en phase éther.

On mesure ensuite l'absorbance A de tous les tubes à essais préparés précédemment et on trace la courbe d'étalonnage A = f(c) où c est la concentration en fer des solutions étalons (figure 3).

### 2.1.3. **Détermination de la concentration en fer d'un vin blanc**

***Préparation de l'échantillon à doser***

Dans un tube à essais, on introduit 10 mL de vin blanc, 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 1 mL d'eau oxygénée à 0,2 vol. On agite puis on ajoute 1 mL de solution de thiocyanate de potassium.

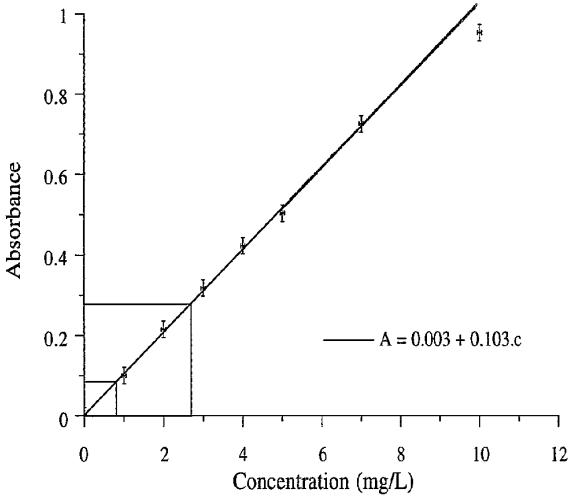


**Figure 3 :** courbe d'étalonnage et résultats expérimentaux du dosage d'un Sancerre blanc.

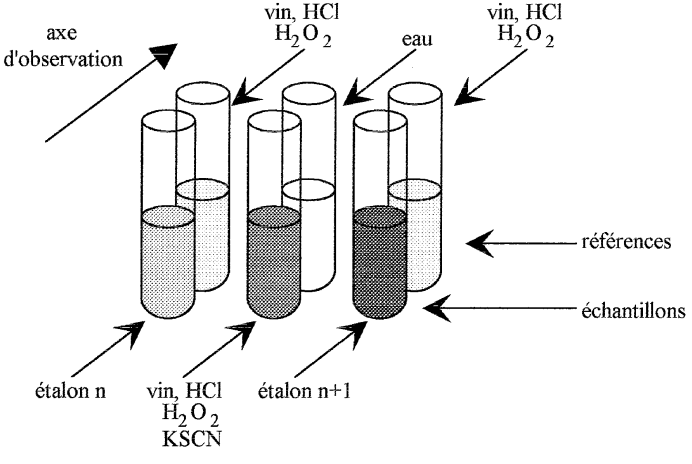


**Figure 4 :** Principe du dosage à l'aide de l'échelle de teinte, en veillant à observer les tubes bien en face.

### *Dosage à l'aide de l'échelle de teinte*

On effectue le dosage par comparaison de l'intensité de la couleur de ce tube avec ceux préparés auparavant. Pour tenir compte de la teinte

naturelle du vin blanc, on peut préparer, en plus, un tube à essais de référence, identique à l'échantillon à doser, sans la solution de thiocyanate. On placera ce tube derrière ceux de l'échelle de teinte lors de la comparaison (figure 4). La concentration de fer dans l'échantillon est comprise entre celle des deux tubes de l'échelle dont la teinte encadre celle de l'échantillon. Si la concentration du vin en fer dépasse 10 $mg.L^{-1}$, diluer au préalable le vin afin obtenir une teneur en fer $< 10$ $mg.L^{-1}$.

Par cette méthode, nous avons trouvé une concentration de fer comprise entre 4 et 6 $mg.L^{-1}$ pour l'échantillon étudié. Les œnologues, par cette méthode, obtiennent une précision de 1 $mg.L^{-1}$.

***Dosage par spectrophotométrie***

On mesure l'absorbance de l'échantillon à doser, le blanc étant du vin en présence des divers réactifs sauf le thiocyanate de potassium. On reporte cette valeur sur la courbe étalon et on lit la concentration en fer à laquelle elle correspond. Le résultat obtenu est de 2,7 $mg.L^{-1}$, soit une concentration en élément fer qui ne pourra pas entraîner une casse phosphato-ferrique.

### 2.2. **Dosage du fer dans ses deux degrés d'oxydation**

Un dosage identique au précédent, mais sans ajout d'eau oxygénée, donne la teneur en fer (III), soit 0,8 $mg.L^{-1}$, la différence avec la teneur en fer total donne la teneur en fer (II) soit 1,9 $mg.L^{-1}$. Les teneurs relatives obtenues dépendent énormément des conditions d'aération du vin.

### 2.3. **Dosage du fer (III) non complexé**

Un dosage identique à celui proposé paragraphe 2.1., mais sans ajout d'acide chlorhydrique concentré ni d'eau oxygénée donne la teneur en fer (III) susceptible de donner, à l'instant du dosage, une casse ferrique. Nous avons constaté que la teneur en fer (III) libre est nulle, dans les limites de la sensibilité du dosage.

## 3. **DOSAGE DE L'ÉLÉMENT FER DANS UN VIN ROUGE**

Un vin rouge présente un spectre qui absorbe le rayonnement visible aux mêmes longueurs d'onde que les complexes fer (III) - ions

thiocyanate (figure 2b). Il ne sera donc pas possible de doser directement, par cette méthode, le fer dans un vin rouge. On procède par extraction des complexes colorés du fer (III) à l'aide d'éther éthylique après avoir vérifié au préalable que les colorants du vin rouge ne sont pas extraits.

***Dosage spectrophotométrique par extraction à l'éther***

On procède, sur un Sancerre rouge 1993, de façon identique au dosage du fer dans un vin blanc (paragraphe 2.1.) en terminant par un ajout de 10 mL d'éther éthylique puis en mélangeant les deux phases sans agiter trop vigoureusement afin d'éviter des difficultés de séparation ultérieure. Il faut maintenir les tubes bouchés afin d'éviter d'une part les risques d'inflammation de l'éther et d'autre part une modification de la concentration en fer de l'éther par évaporation de ce dernier.

Le dosage spectrophotométrique est réalisé au maximum d'absorption du complexe dans l'éther soit à 500 nm (figure 2c). La courbe d'étalonnage est également réalisée après extraction à l'éther : elle est reportée sur la figure 5. La teneur en fer obtenue est de 6,25 $mg.L^{-1}$.

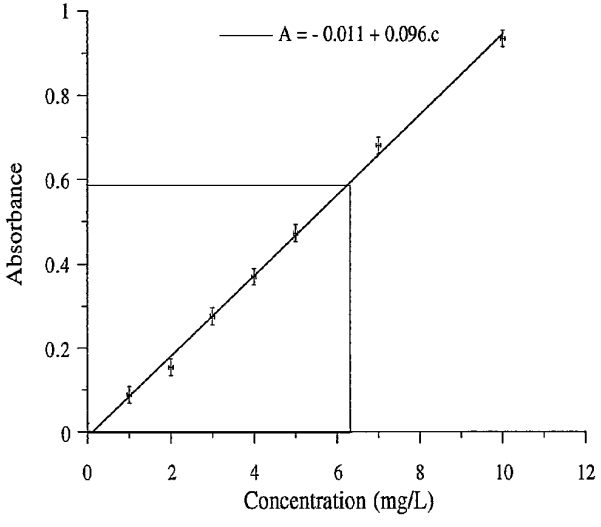


**Figure 5 :** Courbe d'étalonnage, en phase éther, et résultats expérimentaux du dosage d'un Sancerre rouge.

Si on souhaite, dans un vin rouge, ne doser que le fer (III), il faudra prendre la précaution d'utiliser de l'éther conservé en présence de sodium afin d'éviter les peroxydes susceptibles d'oxyder le fer (II).

## 4. ÉLIMINATION DU FER CONTENU DANS UN VIN

### 4.1. Généralités [1]

Lorsque la teneur d'un vin en fer est trop élevée, pour éviter qu'une casse blanche se produise, plusieurs traitements sont possibles.

Le plus simple à réaliser (procédé Grandchamp) consiste à amener le vin dans des conditions telles que la casse se produise et d'éliminer le phosphate de fer (III) formé par filtration. Cela suppose au préalable d'oxyder le fer (II) en fer (III) et donc de traiter le vin par barbotage d'air ou de dioxygène. La dissolution du dioxygène et la précipitation du phosphate de fer (III) sont d'autant plus importants que la température est basse d'où l'intérêt de pratiquer ce traitement en hiver. L'utilisation d'un tel procédé, nécessitant une oxydation, se traduit par une perte importante des qualités gustatives d'un vin, particulièrement du bouquet et des arômes, et il ne peut être réservé qu'à des vins de qualité très moyenne.

Une autre possibilité de traitement consiste à complexer le fer (III) présent dans le vin. De très nombreux complexants peuvent dissimuler le fer (III) vis-à-vis des ions phosphate mais, encore faut-il qu'ils soient sans effet sur la santé des consommateurs et la qualité du vin. Un ajout d'acide citrique est autorisé, par la loi française, de telle sorte que la teneur totale ne dépasse pas $1\ g.L^{-1}$ soit en pratique au maximum $0{,}5\ g.L^{-1}$. L'acide citrique, constituant naturel des vins blancs et particulièrement des vins liquoreux (Sauternes...), ne modifie pas, en général, le goût du vin si l'ajout reste inférieur à $0{,}2\ g.L^{-1}$. Toutefois, ce traitement augmente légèrement et surtout exalte l'acidité du vin et il ne pourra pas être employé pour un vin déjà suffisamment acide.

Le traitement le plus employé et que nous illustrerons ci-dessous, consiste à éliminer le fer en formant un précipité d'hexacyanoferrate de fer (III) qui est le classique «bleu de Prusse» selon la réaction :

$$3Fe(CN)_6^{4-} + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Ce traitement, appelé «casse bleue», est effectué en ajoutant la quantité juste nécessaire d'hexacyanoferrate de potassium (par exemple 0,1 $g.L^{-1}$) pour fixer le fer (III) susceptible d'être libéré des complexes dans lesquels il est engagé. Le vin se colore en bleu et après deux à six jours, il est filtré et retrouve sa teinte d'origine. Les qualités gustatives du vin ne sont pas modifiées et ce traitement ne présente aucun risque pour la santé humaine, les ions cyanure étant engagés dans un complexe particulièrement fort (qui est éliminé par filtration), ils ne se trouvent pas à l'état libre, forme sous laquelle ils sont très toxiques. En France, le traitement à l'hexacyanoferrate de potassium est autorisé, pour les vins blancs et rosés, par le décret du 22 septembre 1962. Il ne peut pas être effectué par le viticulteur. Celui-ci doit obligatoirement s'adresser à un œnologue diplômé. La vente et la consommation d'hexacyanoferrate de potassium sont contrôlées par les services de la répression des fraudes.

En Allemagne, un traitement aux ions hexacyanoferrate peut être utilisé pour le collage du vin, c'est-à-dire pour provoquer une floculation préventive qui entraîne les particules en suspension qui seraient susceptibles de donner un trouble. Comme la teneur en fer n'est pas suffisante un ajout de $Zn^{2+}$ est effectué : il se forme alors un précipité blanc d'hexacyanoferrate de zinc.

### 4.2. **Partie expérimentale**

***Matériel et produits***

– Pipette de 10 mL.

– Pipette de 1 mL graduée en 0,1 mL.

– Un bécher ou erlenmeyer de 50 ou 100 mL.

– Un nécessaire à filtration.

– Solution aqueuse de chlorure de fer (III) à 0,0716 $mol.L^{-1}$ (4 $g.L^{-1}$ de fer) préparée avec 19,36 g de $FeCl_3, 6H_2O$ pour 1 L (ne pas ajouter d'acide dans cette solution).

– Solution aqueuse d'hexacyanoferrate de potassium à 0,0473 $mol.L^{-1}$ préparée avec 20 g de $K_4[Fe(CN)_6], 3H_2O$ pour 1 L.

– Poudre de diatomée calcinée disponible chez les fournisseurs de produits chimiques (par exemple Célite 545 chez Prolabo).

– Vin blanc (nous avons utilisé du Sancerre blanc 1992).

***Expérience***

Verser 10 mL de vin dans un bécher et ajouter 0,1 mL de solution de fer (III) afin d'augmenter artificiellement la teneur du vin en fer (III). Ensuite ajouter 0,5 mL de solution d'hexacyanoferrate : le vin devient bleu. La quantité d'ions hexacyanoferrate ajoutée est en fort excès par rapport à ce qu'il serait nécessaire de pratiquer dans la réalité viticole afin, par une expérience complémentaire, de montrer les risques encourus par un tel excès.

Le précipité formé est très difficile à filtrer : il passe à travers tous les filtres en papier disponibles. La filtration la plus efficace, elle est utilisée par les viticulteurs, consiste à employer de la poudre de diatomée calcinée ou kieselguhr (0,8 g) placée dans un filtre en papier. Le précipité de bleu de Prusse est ainsi entièrement éliminé. Garder le vin traité pour réaliser l'expérience du paragraphe suivant.

## 5. RISQUES ENCOURUS SI L'ÉLIMINATION N'A PAS ÉTÉ EFFECTUÉE CORRECTEMENT

Il est nécessaire d'effectuer l'élimination du fer (III) avec la quantité d'hexacyanoferrate juste nécessaire afin d'éviter que lors de sa conservation ultérieure, le vin redevienne bleu, ce qui aurait un effet fâcheux sur les consommateurs.

En effet, si après élimination du précipité formé entre les ions de fer (III) du vin et les ions hexacyanoferrate ajoutés, ces derniers sont en excès, il peut se produire au cours du temps des déplacements d'équilibre de divers complexes dans lesquels sont engagés des ions de fer (III), ces ions pouvant être libérés et réagir avec les ions hexacyanoferrate en excès pour former du bleu de Prusse.

***Produits***

– Un clou en acier.

– Vin traité provenant de l'expérience précédente.

***Expérience***

Afin de simuler le risque encouru par un excès d'ions hexacyanoferrate nous proposons de plonger dans le vin traité précédemment un clou en acier. Dans la réalité il est peu probable de se trouver dans ces conditions (sauf peut-être si le tire-bouchon plonge dans le vin). En quelques minutes, le vin devient bleu.

**REMERCIEMENTS**

Nous tenons à remercier pour leur aide, les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan.

**BIBLIOGRAPHIE**

[1] J. RIBÉREAU-GAYON, E. PEYNAUD, P. SUDRAUD et P. RIBÉREAU-GAYON : *«Sciences et techniques du vin»*, Dunod, 1972, 1976, 1977, tomes : 1, 3, 4.

[2] G. CHARLOT : *«Les réactions chimiques en solution»*, Masson, 1969, p. 423-424.

[3] AIR LIQUIDE : *«Encyclopédie des gaz»*, Elsevier, 1976.

[4] J. TONNEAU : *«Tables de chimie»*, De Boeck Université - Ed. Universitaires, 1991, Bruxelles.

[5] M. ROCHE : *logiciel «Simultit 2»*, Langage & Informatique.

# *Annexe*

## 1. STABILITÉ DE L'ION THIOCYANATE ET RISQUES DE FORMATION DE CYANURE D'HYDROGÈNE

L'ion thiocyanate $SCN^-$ peut s'oxyder, en milieu acide, selon la demi-équation redox suivante [2] :

$$2SCN^- \rightleftarrows (SCN)_2 + 2e^-$$

Le potentiel standard de ce couple redox a la même valeur que celui de l'oxydation de $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$, soit $E° = 0{,}77$ V.

Le thiocyanogène $(SCN)_2$ n'existe pas en solution aqueuse, il se dismute selon la réaction suivante [2] :

$$3(SCN)_2 + 4H_2O \rightarrow 5SCN^- + SO_4^{2-} + HCN + 7H^+$$

La demi-équation redox globale est la suivante :

$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6e^-$$

Cette réaction est lente dans le sens de la formation d'acide cyanhydrique et n'a pas lieu en sens inverse [2].

Lors du dosage du fer dans le vin à l'aide d'une solution de thiocyanate, le milieu réactionnel acide et oxydant est tel que les ions thiocyanate sont susceptibles de s'oxyder en cyanure d'hydrogène. Toutefois, la réaction étant lente, la quantité de HCN qui se dégage reste très faible et nettement en deçà des teneurs pouvant entraîner des risques d'intoxication.

Il est possible de sentir l'odeur caractéristique (amande amère) de HCN, mais celle-ci peut être détectée pour des teneurs très faibles. L'observation d'un dégagement gazeux est également possible mais celui-ci est dû à la décomposition de l'eau oxygénée et au dégagement de dioxygène qui en résulte.

Afin de limiter au maximum le dégagement de HCN, nous avons réduit (environ d'un facteur 20) la quantité de $H_2O_2$ utilisée lors des dosages effectués dans les laboratoires œnologiques. Nous conseillons également d'ajouter l'eau oxygénée avant la solution d'ions thiocyanate et d'agiter avant ce dernier ajout afin d'éliminer, en grande partie, l'eau oxygénée d'une part en la réduisant par les ions $Fe^{2+}$ et d'autre part en la décomposant (nous rappelons que l'eau oxygénée est rapidement décomposée par des ions métalliques, en particulier ceux du fer). Nous conseillons enfin de ne pas conserver les mélanges ainsi obtenus et d'éliminer les solutions après leur utilisation.

La demi-équation redox de réduction de l'eau oxygénée est la suivante :

$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2\ H_2O \qquad E° = 1{,}77\ V$$

Si dans chaque tube à essais on ajoute 1 mL de $H_2O_2$ à 0,2 vol., on introduit $1{,}8\ 10^{-5}$ mole. Si on considère que tout le peroxyde d'hydrogène oxyde les ions thiocyanate selon la réaction :

$$3\ H_2O_2 + SCN^- \rightarrow HCN + SO_4{}^{2-} + 2\ H_2O + H^+$$

il se formera au plus $0{,}6\ 10^{-5}$ mole de HCN soit 0,16 mg.

Sachant que la limite de détection de HCN par l'odorat est comprise entre 0,2 et 1,1 $mg.m^{-3}$, que la concentration moyenne admissible (CMA) est de 11 $mg.m^{-3}$ et que la concentration mortelle est de 160 $mg.m^{-3}$, nous sommes très éloignés d'une concentration présentant des risques [3]. L'odeur caractéristique (amande amère) de HCN sera seulement perceptible au-dessus des tubes à essais. De plus, la réaction d'oxydation de $SCN^-$ est lente et les valeurs calculées ci-dessus sont des maximums jamais atteints dans la pratique.

En prenant ces diverses précautions, la réalisation de cette expérience, dans les lycées, ne présente pas de risque.

## 2. ÉTUDE DE LA COMPLEXATION DU FER (III) PAR LES IONS THIOCYANATE À L'AIDE D'UN LOGICIEL DE SIMULATION

L'ion ferrique forme plusieurs complexes $X_n = [Fe(SCN)_n]^{(+3-n)}$ en présence de thiocyanate suivant les équilibres :

$$Fe^{3+} + n\ SCN^- \underset{\leftarrow}{\rightarrow} [Fe(SCN)_n]^{(+3-n)} \quad \text{avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6}$$

dont les constantes thermodynamiques valent [4] :

| $pK_1$ | $pK_2$ | $pK_3$ | $pK_4$ | $pK_5$ | $pK_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,18 | 3,60 | 5,00 | 6,30 | 6,23 | 6,14 |

Pour avoir une idée de la concentration des différents complexes lors de l'expérience du paragraphe 2.1., on peut réaliser une simulation grâce à un logiciel tel que Simultit 2 [5]. Pour cela, on simule le dosage d'une solution de 10 mL (bécher) titrant $1{,}8.10^{-4}$ mol.L$^{-1}$ en ions ferriques par 2 mL d'une solution (burette) contenant 3 mol.L$^{-1}$ d' ions $H_3O^+$ et 1 mol.L$^{-1}$ de thiocyanate. A la fin du dosage, après avoir versé 2 mL de solution de thiocyanate, on obtient les mêmes concentrations que dans le tube à essais correspondant à 10 mg.L$^{-1}$ de fer (III) de l'expérience du paragraphe 2.1. On observe (figure 6) qu'il n'y a plus d'ions ferrique libres et très peu de complexes $X_1$, $X_2$ et $X_6$. Les proportions respectives ($p_i$) de Fe (III) et des divers complexes sont les suivantes :

| Fe (III) | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | $X_5$ | $X_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 % | 5 % | 20 % | 64 % | 9 % | 1 % |

On constate qu'aucune espèce n'est largement prédominante, par conséquent la loi de Beer-Lambert doit s'écrire $A = \sum \varepsilon_i.1.[X_i]$. En faisant varier la concentration en fer de 1 à 10 mg.L$^{-1}$, soit de $1{,}8.10^{-5}$ à $1{,}8.10^{-4}$ mol.L$^{-1}$, et en étudiant les proportions respectives des divers complexes contenant le fer III en fin de simulation, on remarque que celles-ci ne dépendent pas de la concentration de fer initiale. Par conséquent, chaque concentration $[X_i]$ est proportionnelle à la concentration totale en fer c : $[X_i] = p_i.c$ et donc la loi de Beer-Lambert s'exprime par : $A = (\sum \varepsilon_i.p_i).l.c$, ce qui explique a posteriori que les courbes obtenues expérimentalement soient des droites tant que la concentration en fer (III) reste faible.

On remarque de plus la présence du complexe neutre $X_3 = Fe(SCN)_3$ qui est sans doute celui qui est extrait par l'éther (solvant non polaire) lors du dosage du vin rouge.

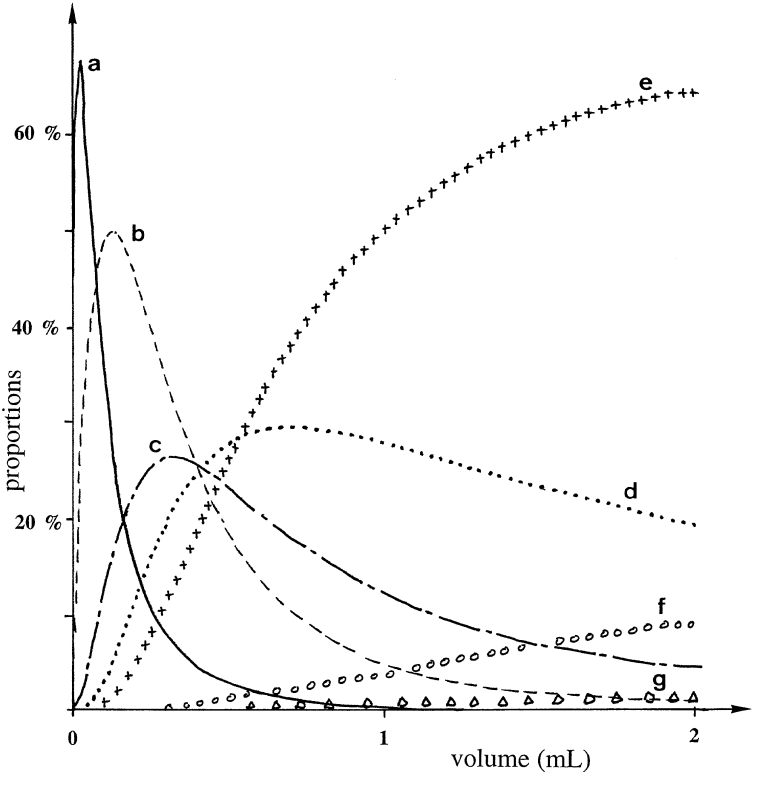


**Figure 6** : Courbes de simulation de l'évolution des teneurs des complexes fer (III) - ions thiocyanate en fonction de la concentration en ions thiocyanate.

a - $Fe^{3+}$ b - $(FeSCN)^{2+}$ c - $[Fe(SCN)_2]^+$ d - $Fe(SCN)_3$ e - $[Fe(SCN)_4]^-$

f - $[Fe(SCN)_5]^{2-}$ g - $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.