Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 22 (1931)

**Heft:** 1-2

**Artikel:** Analyses des eaux-de-vie par la méthode de distillation fractionnée

Autor: Bonifazi, G.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983885

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Analyses des eaux-de-vie par la méthode de distillation fractionnée.

Par G. BONIFAZI, Laboratoire cantonal, Lausanne.

## I. Analyses de kirschs.

Nous avons eu autrefois¹) l'occasion d'examiner de nombreuses eaux-de-vie toutes soumises à la distillation fractionnée d'après *Micko*. Chacune des fractions, après avoir subi l'examen dégustatif (olfactifé), étaient examinées quant à leur teneur en éthers et acides. Il a été remarqué à cette époque que si l'acidité augmentait de la fraction 1 à la fraction 8, ce qui est naturel, il n'en était pas de même pour les éthers. Ceux-ci après avoir marqué leur maximum dans la 1<sup>re</sup> fraction en accusaient un second dans la 4<sup>e</sup> ou 5<sup>e</sup> fraction (rarement dans la 6<sup>e</sup>). Cette variation dans la place du second maximum était en relation avec la teneur en alcool des spiritueux.

Nous avions en effet négligé de ramener tous les produits au même degré alcoolique avant de les soumettre à la distillation. Pour quelquesuns donc la place du maximum en question est erronée. Cependant, dans l'ensemble — et nous l'avons prouvé par des exemples — cette erreur n'est pas très grande, et l'on peut considérer que, tel qu'il se présente, le travail que nous avons publié à l'époque donne une idée assez générale de la manière dont se comportent les eaux-de-vie soumises à la distillation d'après Micko, avec dosage des éthers dans chacune des fractions.

Dans un autre travail<sup>2</sup>), nous avons étudié tout spécialement les cognacs, produits de toutes sortes et de toutes origines reçus par le Laboratoire ou prélevés par les agents du contrôle. Leur classification au point de vue de leur qualité a été basée sur la dégustation directe et celle consécutive à la distillation fractionnée.

Dans le cours des fractions, nous voyons aussi apparaître un deuxième maximum dans la 4° fraction (exceptionnellement dans la 5°) et qui semble, lui aussi, caractériser une bonne eau-de-vie de vin. L'authenticité absolue de certains de ces produits faisant également défaut, il n'est possible de porter qu'un jugement très réservé sur les résultats acquis.

Enfin tout récemment encore<sup>3</sup>), nous avons eu l'occasion de publier un court mémoire étudiant la teneur en éthers de quelques kirschs d'années différentes, mais provenant tous de chez le même propriétaire, et dont quelques-uns avaient des teneurs en éthers tout à fait anormales,

<sup>1)</sup> Trav. chim. alim. 1922, p. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) » » 1924, p. 63.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) » » 1929, p. 88.

bien au-dessous de ce qu'exige le Manuel suisse des denrées alimentaires. Ces kirschs confrontés avec ceux du même propriétaire, mais résultant d'années aux conditions météorologiques très mauvaises, montraient ceci de très curieux, que les produits de qualité inférieure répondaient aux normes et les dépassaient même de beaucoup. Au vu de ces résultats qui ne laissent pas d'être troublants, nous nous réservions d'étudier de plus près ces «anomalies» — autant du moins que seront conservés les chiffres-limites actuellement admis — afin de voir s'il y avait réellement une certaine corrélation entre les conditions météorologiques et la qualité des eaux-de-vie, toutes autres conditions d'ailleurs restant les mêmes. L'année 1929, si favorable à tous points de vue, devait nous fournir l'occasion de vérifier, dans une certaine mesure au moins, la conclusion quelque peu outrée peut-être que nous formulions; à année bonne, faible chiffre d'éthers; à année mauvaise, fort chiffre d'éthers.

L'étude détaillée qui va suivre s'adresse à des types de kirschs très divers. Les produits authentiques figurent dans le tableau I. Dans le tableau II se trouvent réunis des produits allant de la qualité la plus fine (mais dont l'origine n'est pas certaine) à la qualité la plus douteuse, en passant par les coupages. Nous y avons ajouté deux eaux-devie de marc de vigne et une eau-de-vie de fruits, produits d'authenticité reconnue. Enfin, en manière de comparaison, une eau-de-vie de gentiane, préparée et distillée sous contrôle, avec un produit de qualité très douteuse, fortement soupçonné d'avoir été additionné de trois-six.

En examinant le tableau I qui ne contient que des kirschs authentiques, nous constatons en premier lieu que les éthers varient de 1,9 à 6,8 g par litre calculé en alcool absolu. Quatre kirschs sur onze ont un chiffre d'éthers inférieur à 3,5, chiffre-limite minimum actuellement admis. Il peut donc exister des produits purs ayant une quantité d'éthers relativement réduite, sans cependant avoir été sucrés ou additionnés d'alcool. Les produits en question rachètent cette carence en éthers par des propriétés organo-leptiques tout à fait particulières et spécialement par une très grande finesse dans l'arome.

On constate aussi de très grandes variations dans la teneur en alcools supérieurs; celle-ci va de 1,6 à 3,6 sans qu'on puisse apercevoir la moindre relation entre cette teneur et celle en éthers. Ainsi voyonsnous un kirsch Zug (no. 8) ayant 5,77 d'éthers et 2,3 d'alcools supérieurs, tandis qu'un kirsch du Fricktal (no. 5) a 3,39 d'éthers et une teneur de 3,6 d'alcools supérieurs. En général, les alcools supérieurs dépassent rarement  $2 \text{ v. } ^0/_{00}$ .

L'acidité, dans les produits analysés, oscille de 0.5 à 2.1 g  $^0/_{00}$ . Nous croyons qu'une acidité dépassant de beaucoup le chiffre de 2 doit faire penser à un produit mal préparé, malade, piqué. Du reste, dans ces conditions, les éthers augmentent notablement, principalement les

L	Ċ
C	10
_	•

Tableau I	1 Kirsch de Vufflens	Kirsch des Sembrettes	Rirsch vaudois Onnens	4 Kirsch vaudois Etoy	5 Kirsch Fricktal Berne	6 Kirsch Arth	7 Kirsch Arth	8 Kirsch Zug	9 Kirsch Küssnacht	10 Kirsch Zug St-Verena	11 Kirsch Zug Oberägeri
Alcool vol. %	52,8	51,5	53,8	51,2	57,0	53,9	59,3	55,0	58,0	59,7	55,2
Acidité	1,03	0,68	0,85	1,16	0,50	2,09	1,51	1,75	1,81	1,19	1,91
Ethers	2,23	1,88	2,40	4,50	3,39	5,12	5,11	5,77	5,67	4,36	6,83
Alcools supérieurs	1,6	1,5	1,9	2,0	3,6	1,7	2,1	2,3	1,9	1,6	1,9
Aldéhydes	+	+-	+-	+	+	+	+ '	+	+	+	+
Furfurol	traces	0	+-	traces	+ -	traces	+-	traces	+	+	+
Acide cyanhydrique libre total » » combiné	9 23	16	26 16	14	} 13	50 11	48 15	23	} 24	43	27
1re fraction cm <sup>3</sup> -n/10	8,3	4,15	7,0	11,65	11,5	15,3	16,9	20,35	16,7	12,6	25,0
2e » »	0,55	0,3	0,35	0,6	0,7	0,7	0,4	0,5	1,4	0,6	0,8
3e »	0,45	0,2	0,15	0,15	0,5	0,25	1,0	0,25	1,15	0,75	0,2
4 <sup>e</sup> » •	1,5	4,0	3,5	6,65	1,4	6,0	4,8	4,8	5,45	5,05	5,9
5e » »	0,5	0,85	0,9	1,3	0,4	1,9	1,1	1,1	2,00	1,3	1,1
6e »	0,1	0,15	0,4	0,3	0,1	0,55	0,1	0,25	0,4	0,2	0
7° » »	0	0	0	0,1	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0
8e »		_	_	_		_	_	<u>.</u>	_	_	
Ethers (indirects) Acidité ( » )	_	1,90 0,64	2,29 $0.80$	4,06 1,00	=	4,85 1,93	4,85 1,40	5,35 1,57	5,32 1,51	4,01 0,85	6,44 1,60
Indice d'iode		26,0	25,4	29,8	25,4	57,1	60,3	48,0	39,4	59,7	35,6
Rapport 1	4,8 4,4	1,0 0,9	2,1 1,6	1,7	9,0 6,7	2,7 1,9	3,7 2,5	4,5 3,4	3,0 2,4	2,4 2,1	4,3 3,7

				r
-1	ŧ	١	Ċ	
- 1	•	ī	7	•
- 4	L	Γ	`	Š

Tableau II	12 Kirsch (Girard) naturel	13 Kirsch Allaman naturel	14 Kirsch (Girard) naturel	15 Kirsch vaudois naturel	16 Kirsch coupage	17 Kirsch (G.) coupage	18 Kirsch coupage	19 Kirsch coupage	20 Kirsch coupage	21 Kirsch coupage	22 Kirsch avarié	23 Marc de vigne authent.	24 Marc de vigne (Girard)	25 Marc de fruits authent.	26 Gentiane authen- tique	27 Gentiane coupage
Alcool vol. %	49,8	49,4	52,5	49,4	43,5	48,7	47,3	42,3	50,9	47,6	50,0	48,4	48,8	42,5	51,4	50,5
Acidité totale	0,97	1,41	0,77	2,36	1,19	0,06	1,32	0,88	1,47	0,9	6,41	2,06	0,6	3,71	0,14	0,85
Ethers	3,41	3,04	4,00	5,25	4,35	1,82	3,72	6,15	5,12	5,45	17,94	2,69	2,99	6,15	0,82	0,80
Alcools sup. vol.%00	1,8	2,2	2,2	1,5	2,3	1,2	2,1	2,6	1,4	2,8	1,5	3,1	3,4	4,7	2,5	2,6
Aldéhydes	+	+-	+	+	+	+	+	traces	traces	traces	+-	+	+	+	1,0	+
Furfurol	traces	traces	+	traces	traces	+-	+	+	traces	+-	0	traces	traces	_	traces	+-
Acide cyanhydrique libre  » combiné	++++	19 23	17 8	+-	+-	traces traces	+-	++	+	+	+++	_	_	_	_	
1re fraction (éthers cm <sup>3</sup> - $\frac{n}{10}$ )	9,6	10,1	13,2	18,1	15,1	7,15	15,0	22,9	18,4	20,8	73,0	10,35	11,9	16,8	1,9	2,45
2e » »	0,55	0,65	0,8	0,6	0,6	0,25	0,7	0,5	0,9	0,65	2,75	0,5	0,4	4,0	0,05	0,6
3e »	0,7	0,25	0,7	0	0,35	0,35	0,1	0,1	0,2	0,2	0,75	0,05	0,2	1,9	0,1	0,3
4e » »	4,4	3,55	3,1	4,3	2,65	1,0	2,1	3,7	3,95	2,15	7,5	1,7	1,8	4,7	0,85	0,2
5° » »	1,4	0,8	1,45	0,8	0,8	0,3	0,3	1,05	0,6	0,60	2,6	0,4	0,3	1,2	0,45	0,15
6e »	0,16	0,2	0,45	0,2	0,15	0	0,2	0,2	0,2	0,1	0,6	0,25	0,15	0,4	0,05	0
7e » »	0,05	0,1	0,2	0	0,10	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,2	0,05	0,2	0,05	0
8° »	_	_	_		-		_	_	-	_		-		_		·-
Ethers (indirects) Acidité ( » )	3,29 0,82	3,06 1,32	3,89 0,71	_	3,90 1,12	1,77 0,05	3,62 1,22	_		_	_	2,62 1,91	2,45 0,58	5,71 3,44	0,67	0,72 0,81
Indice d'iode	_	_	_	_	_	_	10,2	15,9	7,6	14,6	_		J	_		-
Rapport 1	2,2	2,8 2,4	4,2 $2,4$	4,2 3,3	5,6 4,3	7,0 6,0	7,1 6,1	6,2 5,0	4,6 4,0	9,5 7,2	9,7 7,1	6,1	6,6	3,5	2,1	12,0

éthers très volatils, et la distillation fractionnée, ainsi que nous le verrons plus loin, permettra de les caractériser.

Nous avons appliqué notre mode de distillation fractionnée d'après *Micko* tel que nous l'avions toujours pratiqué avec cette condition toujours observée de ramener tous les produits au degré alcoolique de 45. A 100 cm³ du produit à 45 v.%, nous ajoutons 20 cm³ d'eau distillée et distillons 7 fractions de 15 cm³ chacune. La 8¢ fraction est celle qui reste dans le ballon de distillation.

Nous avons en outre pratiqué le même mode de distillation, dans des conditions de dilution identiques, avec le «birectificateur». Après un certain nombre d'essais, nous nous sommes vite aperçu que ce second moyen avait une réelle supériorité sur le premier, soit le tube ordinaire de Micko. En effet, la rectification est plus complète et la séparation des éthers de points d'ébullition différents mieux ordonnée. L'examen des fractions le montre immédiatement. Les 2e et 3e fractions n'ont presque pas d'éthers; la 5e et 6e guère plus. C'est dans la 4e fraction que se concentre le «maximum» avec l'arome caractéristique, plus ou moins fort suivant la qualité de l'eau-de-vie en cours d'examen. Une autre particularité de cette fraction c'est le «trouble» qu'elle présente toujours, dû certainement aux huiles essentielles, dont on peut même apercevoir les fines gouttelettes à la surface du liquide et qu'on voit toujours dans le tube intérieur du birectificateur. (Nous avons pensé doser ces huiles essentielles, ou du moins déterminer leur capacité d'absorption en iode et d'exprimer les résultats en mg d'iode par litre.)

Abandonnant donc le tube de *Micko*, nous avons donné la préférence au birectificateur, qui, comme nous venons de le dire, présente des avantages marqués.

La division en huit fractions de 15 cm<sup>3</sup> se soutient parfaitement du fait que la rectification se fait dans un sens tout à fait favorable à la séparation des éthers. Confronté avec celui obtenu par le *Micko*, le 2º maximum (le 1º aussi) est plus important. Cette caractéristique se manifeste pour toutes les eaux-de-vie dans des proportions qui sont évidemment variables. Nous verrons plus loin s'il est possible, en procédant à certaines confrontations, de classifier les eaux-de-vie en produits authentiques, coupés, avariés ou même artificiels.

Ce que nous avons dit du trouble et des éthers de la 4° fraction peut se répéter pour ce qui concerne la dégustation. Pour l'ensemble des eaux-de-vie étudiées c'est là qu'on retrouve l'arome caractéristique, plus ou moins fort, mais toujours très marqué dans les produits purs. Notre manière figurée de représenter la distribution des éthers dans les diverses fractions se justifie d'autre part du fait — autant que nous avons pu le remarquer jusqu'ici — que la teneur en éthers de la 4° fraction

(2º maximum) est proportionnelle à l'intensité de l'arome dégagé par cette fraction. Au seul vu de «l'image» d'une eau-de-vie, nous en pourrions connaître approximativement la qualité.

Ce dernier fait aurait son importance s'il pouvait être péremptoirement démontré, vérifié, car il substituerait à la méthode purement subjective qu'est la dégustation un moyen nouveau de définir une eau-de-vie, qui, tout en complétant la dégustation, lui donnerait une mesure. D'après ce qui précède et la discussion qui va suivre, nous croyons qu'avec le «birectificateur» — (nous parlons ici spécialement pour les kirschs) — nous tendons vers la solution du problème. Des exceptions se présenteront, cela va sans dire — (nous l'avons déjà constaté pour un ou deux produits); — ce n'est pas une raison de ne pas accepter une méthode d'investigation qui pourra être utile dans de nombreux cas. Et puis, quelle est la méthode atteignant du premier coup la perfection et résolvant définitivement tous les cas?

L'«image» du produit étant obtenue, il est intéressant de voir quelles relations peuvent exister entre les diverses fractions ou la somme des premières avec les autres. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, il y a entre les trois premières et la 4° fraction une rupture très nette. Nous pouvons dès lors admettre que les éthers avant la 4° fraction sont de nature très différentes de ceux que nous rencontrons dans la 4° fraction et même les suivantes. Cette discrimination faite, nous pouvons essayer d'établir un rapport entre la somme 1°, 2°, 3° fractions et 4°, 5°, 6° fractions (on peut négliger la 3° et même très souvent la 6°), de même qu'un rapport entre les deux «maximum», soit 1° et 4° fractions. Il n'est pas indifférent de connaître le pour-cent d'éthers répartis dans ces deux fractions et tout spécialement dans le maximum (2°), puisque ce peut être là, d'après nous, un moyen de «mesurer la dégustation».

Tableau A.

Nos	Ethers totaux	Ethers  1re fraction  (1er max.)	o/o des éthers totaux	IV Ethers 4° fraction (2° max.)	o/o des éthers totaux	Rapport 1 1'e fraction 4e »	$\begin{array}{c} \text{VII} \\ \text{Rapport 2} \\ \frac{1^{\rm re} + 2^{\rm e} + 3^{\rm e}}{4^{\rm e} + 5^{\rm e} + 6^{\rm e}} \end{array}$
1	2,23	1,47	65,9	0,30	13,4	4,8	4,4
2	1,90	0,81	42,6	0,78	41,0	1,0	0,9
3	2,29	1,37	$60,\sigma$	0,68	28,3	2,1	1,6
4	4,06	2,28	56,1	1,29	31,7	1,7	_
5	2,85	2,25	79,0	0,27	8,0	9,0	6,7
6	4,85	3,00	61,8	1,17	22,8	2,7	1,9
7	4,85	3,31	68,2	0,94	18,4	3,7	2,5
8	5,35	4,00	74,7	0,94	16,3	4,5	3,4
9	5,32	3,26	61,6	1,06	20,0	3,0	2,4
10	4,01	2,46	61,5	1,00	25,0	2,4	2,1
11	6,44	4,90	76,1	1,15	17,8	4,3	3,7

Dans le tableau qui suit, nous donnons ces proportions et ces rapports pour les kirschs authentiques soumis à notre examen.

Si nous examinons en tout premier lieu la colonne V du tableau A, nous constatons qu'à deux exceptions près le 2° maximum représente au moins le 15 % des éthers totaux et atteint une seule fois presque le 41 %. Pour tous les autres, il y a variation du 16 au 30 %. Nous ferons observer en outre que le pourcent des éthers de la 1° fraction atteint à peine le 80 % des éthers totaux. Quant aux rapports mentionnés, leur valeur se maintient dans des limites assez étroites ne dépassant guère le chiffre 4,5 (à l'exception du kirsch 5). N'y aurait-il pas là un moyen nouveau d'appréciation? Nous en sommes absolument persuadé et allons répondre à cette question par la suite de notre exposé.

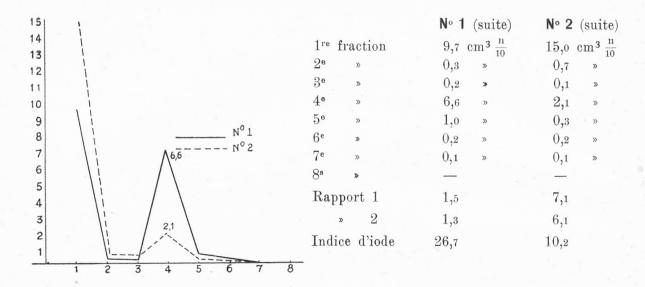
Voici un exemple qui va illustrer d'une manière typique le point de vue que nous défendons. Il s'agit de deux kirschs qui ne présentent à l'analyse chimique ordinaire que des différences insignifiantes, environ 0,5 g  $^{0}/_{00}$ , pour les alcools supérieurs. Les autres chiffres sont si rapprochés qu'on pourrait croire que les deux produits sont identiques. La dégustation évidemment les sépare, mais encore faut-il pour cela qu'elle soit conduite parallèlement et dans le même temps. Pour celui qui ne l'a pas faite et qui s'en tient aux seuls résultats acquis, il peut paraître surprenant que des produits ayant une composition apparente si rapprochée puissent être taxés, l'un de naturel, et l'autre d'artificiel. C'est ici que notre méthode d'analyse intervient très heureusement et permet de montrer que les apparences sont trompeuses et que les deux produits, loin d'être semblables, présentent au contraire des différences bien marquées à la distillation fractionnée, et que montrent très clairement les deux «images» obtenues.

L'analyse ordinaire ne pouvait faire prévoir une différence si profonde que seule la dégustation pouvait à la rigueur laisser supposer.

Voici maintenant l'analyse chimique des deux kirschs avec les valeurs de leurs fractions en cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ , leur rapport 1 et 2, leurs indices d'iode 4), et leurs «images»:

	0		Nº 1	Nº 2
Alcool vol. %			47,0	47,3
Acidité			1,21	1,32
Ethers			3,76	3,72
Alcools supérieurs			1,7	2,1
Aldéhydes			présence	présence
Furfurol			présence	présence
Acide cyanhydrique	total		présence	faible présence
Dégustation	•		Goût de noyaux assez marqué. Naturel	Arome d'éther acé- tique et goût de noyaux. Artificiel

<sup>4)</sup> Nous verrons plus loin comment celui-ci se détermine, ainsi que sa valeur dans l'appréciation des eaux-de-vie.

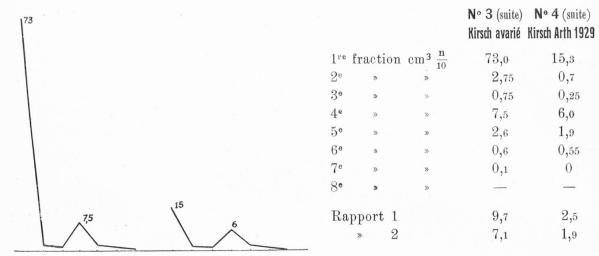


Nous croyons que l'exemple que nous venons de donner illustre avantageusement notre point de vue et nous nous abstenons d'ajouter de nouveaux commentaires à ceux qui précèdent. A noter cependant qu'à la dégustation fractionnée le no. 2 présente dans la 1<sup>re</sup> fraction un arome très marqué d'éther acétique et que le trouble et l'arome de la 4<sup>e</sup> fraction sont faibles. Seul un arome «cyanhydrique» perce très nettement.

Une différence très sensible aussi se constate dans l'indice d'iode, dont nous parlerons plus loin. Dans le produit condamné, il n'est que de 10 mg, dans l'autre de 26,7 mg.

Voici un autre exemple, qui permet lui aussi de se faire une idée plus exacte de la composition d'un kirsch au vu de la distillation fractionnée et de la répartition des éthers. Le produit en question est un cas tout à fait anormal et en atteint même l'extrême limite. Mais il est bon, à cause de cela même, de le connaître; il permettra, par comparaison et déduction, de retrouver les types analogues, qui ne sont pas autre chose que des produits avariés, ou du moins si mal préparés qu'ils ne méritent plus d'être considérés comme marchands. En effet, le kirsch que nous présentons ici est nettement avarié, il n'est même plus buvable. Pour mieux faire ressortir ses anomalies, nous le confrontons avec un kirsch-type ayant un 2me maximum assez élevé et à peu près pareil. L'examen de l'image, ainsi que celui des rapports, marquent entre ces produits une distinction très nette que seule notre méthode peut donner.

				Nº 3	Nº 4
				Kirsch avarié	Kirsch Arth 1929
Alcool vol.	0/0			50,0	53,9
Acidité				6,41	2,09
Ethers				17,9	5,12
Alcools sup	érieu	rs		1,5	1,7
Aldéhydes				+ -	+
Furfurol				0	traces



Nous donnons les images à une échelle très réduite.

Ce que nous venons de dire convient parfaitement pour délimiter entre eux des produits naturels des produits artificiels et avariés. (Nous parlons ici principalement des kirschs, il sera question plus loin des cognacs et autres eaux-de-vie.) Qu'en sera-t-il des produits de coupage? Le problème ici est de beaucoup plus ardu. L'«image» et les rapports en seront-ils changés? Nous ne le croyons pas et l'expérience nous donne raison. Il reste cependant ceci: Lors de coupage trop prononcé, l'odeur de trois-six sera si nette que la dégustation seule permettra de découvrir la fraude. Ou encore dans les coupages poussés, pour masquer l'odeur du trois-six, le fraudeur aura aromatisé son produit. La méthode que nous préconisons reprendra alors tous ses droits et la fraude sera découverte. Mais un faible coupage (ou sucrage), déjà fort rémunérateur, peut-il être soupçonné par les méthodes employées jusqu'ici? L'expérience de tous les jours prouve que ce n'est pas le cas. Peut-on atteindre ce but par celle qui fait l'objet de notre exposé? Nous le croyons, à condition cependant de recourir à un supplément d'analyse.

La 4° fraction dont nous avons déjà parlé, à côté d'un nouveau maximum d'éthers, présente toujours un trouble très net, dû assurément à des huiles essentielles. Jusqu'ici, nous avons toujours constaté que dans tous les produits originaux ce trouble était relativement fort. Il serait peut-être indiqué d'en doser la valeur au moyen d'une mesure néphélémétrique. En outre, dans le tube intérieur du birectificateur, apparaît après le passage total de l'alcool, une gouttelette, qui reste à la surface, et dont l'entraînement ne se fait pas au tempo employé pour la distillation. Nous avons pensé qu'un dosage de ces huiles essentielles, exprimé en milligrammes d'iode absorbé par litre de kirsch à 45° (ou en alcool absolu, c'est indifférent au fond) donnerait une nouvelle base d'appréciation, fort utile en l'occurence, pour différencier les produits purs des produits dits de coupage (et dans d'autres cas, si exagération il y a dans la teneur en huiles essentielles, à une adjonction frauduleuse).

Nous donnerons dans un chapitre spécial le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté. Il peut être modifié en ce sens qu'au lieu de le décomposer en trois déterminations (reste dans le birectificateur, 4º fraction et 5º fraction) les deux fractions peuvent être réunies en une seule et ne feraient l'objet que d'un seul dosage.

Nous tenons à indiquer les résultats obtenus sur des kirschs purs et authentiques, confrontés avec des kirschs de coupage.

						authentiques ndice d'iode	Ki	irschs de Indice d'	
1.	Des Sembi	ret	tes			26,0		Rolle	7,6
2.	Onnens.					25,4		Allaman	15,9
3.	Etoy .					29,8			10,2
	Fricktal					25,4			14,6
	Arth .					57,1			
6.	Arth .					60,3			
7.	Zug					48,0			
8.	Küssnacht					39,4			
9.	St-Verena					59,7			
10.	Oberägeri					35,6			
						and the same of th			

Nous voici arrivé à la fin de notre exposé concernant spécialement les kirschs. En résumé, nous pouvons dire que la méthode de distillation fractionnée, avec dosage des éthers par fractions, conduit à des observations intéressantes pouvant aboutir à de nouvelles bases d'appréciation. Une sélection entre les divers produits est possible. Elle permet en outre de faire ressortir certaines anomalies qui resteraient cachées par les moyens actuellement en usage. Pour les produits de coupage, à côté de la dégustation olfactive des fractions qui ne doit pas être négligée, nous avons pensé adjoindre une mesure néphélémétrique du trouble de la 4e fraction avec dosage subséquent des huiles essentielles dans cette même fraction, ainsi que dans le reste contenu dans le tube intérieur du birectificateur.

# Remarque.

Nous mettons à part les 4 kirschs suivants sur lesquels il nous manque tous renseignements. Ils nous ont été adressés du Service fédéral de l'Hygiène publique, et nous supposions qu'ils devaient être des types. La distillation fractionnée, telle que nous l'avons comprise, les range dans la classe des produits anormaux, au moins les trois derniers. Le no. 1 se distingue de ce que nous avons vu jusqu'ici dans la répartition des éthers dans les fractions en ce sens que le 2me maximum (4e fraction) est supérieur au 1er maximum (1re fraction), ce qui conduit à un rapport inférieur à 1. Pour les autres, au contraire, le rapport 4e fraction dépasse de beaucoup les chiffres limites que nous avions observés pour les produits purs. Du reste, à la dégustation, on remarque un arome d'éther acétique très marqué et le no. 3 est même imbuvable.

Ces trois produits, jusqu'à preuve du contraire, ont certainement été — à notre avis — préparés avec des matières premières avariées, ou ne constituent qu'une partie du distillat. (Peut-être produits de tête mélangés à des produits de queue?) Quant au no. 1, nous ne pouvons donner aucune explication plausible en regard de sa composition anormale. Tous les produits en question ont un indice d'iode assez élevé, à l'exception du no. 3.

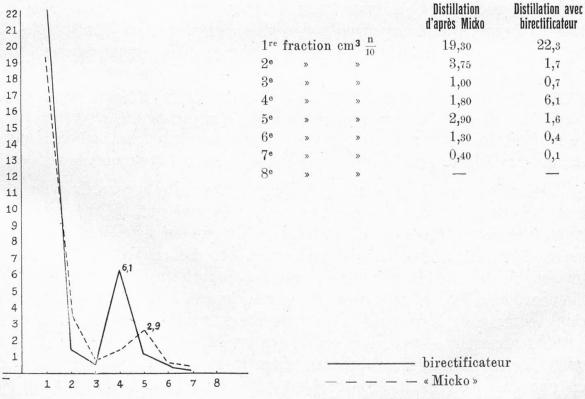
Voici la composition des kirschs dont nous venons de parler.

			Alcool vol. º/o	Acidité volatile	Acidité totale	Ethers	Alcools supérieurs	Indice d'iode mg 1.
1.	Kirsch	Mühleberg	59,7	0,14	0,33	1,25		43,8
2.	>>	de Frick	54,8	0,51	1,09	9,10		61,6
3.	>>	de Frick	55,5	1,29	2,41	21,42	_	25,8
4.	>>	Mühleberg	63,1	0,43	1,06	11,77		80,0

Dans le tableau suivant, nous donnons, avec la répartition des éthers, les rapports 1 et 2.

	Ethers totaux	Ethers 1re fraction	o/o des éthers totaux	Ethers 4° fraction	o/o des éthers totaux	Rapport 1	Rapport 2
1.	1,25	0,47	40	0,62	50	0,8	0,6
2.	9,10	7,71	84	0,92	10	8,4	6,8
3.	21,42	19,55	91	0,92	4	23,0	15,0
4.	11,77	9,97	84	0,94	8	10,0	9

N.B. A titre de comparaison et pour être complet, nous allons confronter les méthodes de «Micko» et du «birectificateur». Nous choisissons dans la série de nos analyses un kirsch qui marque bien la différence qu'apportent les deux modes de distillations fractionnées dans la répartition des éthers dans les diverses fractions.



La délimitation franche que marque l'emploi du birectificateur nous a semblé être plus propice pour un dosage des éthers dans les fractions. Et même au point de vue purement dégustatif, cette séparation nette permet de mieux condenser dans une seule fraction — (la 4me) — les aromes typiques des eaux-de-vie. A vouloir trop les répartir, on les dilue à un tel point que souvent ils passent inaperçus, ou encore leur mesure olfactive est quasi impossible. Il faut dès lors des spécialistes d'une expérience tellement éprouvée qu'on court le risque de n'en jamais trouver! Avec le birectificateur, au contraire, avec un entraînement relativement court, on parvient à des résultats étonnants, surtout qu'à l'examen olfactif s'ajoute encore l'examen visuel du trouble. Il y a là progrès certain, qui facilite beaucoup la tâche du chimiste chargé du contrôle des eaux-de-vie.

## II. Analyses de cognacs.

Ce que nous avons dit à propos de l'analyse fractionnée des kirschs pourrait se répéter ici pour les cognacs. Le même avantage du tube birectificateur se fait sentir pour une répartition mieux ordonnée des éthers.

L'apparition d'un deuxième maximum dans la 4me fraction est également constatée et peut servir, à notre avis, d'appréciation pour ce genre d'eaux-de-vie. Le trouble lui aussi ne fait généralement pas défaut, quoique son intensité soit plus variable que pour les kirschs. Ici évidemment nous travaillons sur un terrain beaucoup moins sûr, puisque nous ne possédons pas de types dont l'authenticité soit absolument certaine. Nous sommes obligé de baser notre travail sur des produits d'importation, n'ayant que leurs acquits d'origine comme preuve d'authenticité. Ce n'est pas toujours assez. Mais enfin, sur ce point, nous devons faire confiance au pays qui accorde ces acquits, et considérer que, dans une grande mesure, les produits qui nous sont soumis à l'analyse représentent dans leur ensemble une moyenne de ce qu'on est convenu d'appeler dans le commerce un cognac, produit marchand, répondant à certaines qualités organoleptiques réclamées par le consommateur.

Soumis donc à la distillation fractionnée au moyen du tube de birectification, les cognacs ne marquent aucun arome spécial dans les trois premières fractions. C'est dans la 4º que se développe, plus ou moins fort, cet arome caractéristique qui en fait apprécier la valeur. Le trouble ne semble pas être toujours proportionnel à cet arome, ni l'indice d'iode dont nous parlerons tout à l'heure. Les rapports des fractions entre elles sont aussi plus irréguliers, quoique cependant ils dépassent rarement — pour l'ensemble des produits analysés — le chiffre 7 ou 8. Il y a moins de concordance entre le rapport 1 et 2. Cela tient à ce que les nombres à diviser étant plus faibles, la moindre addition

i	•		,	
	÷	`		
	-	^	•	

Tableau III	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
																		ų.		
Alcool vol. %	63,0	64,0	54,0	43,0	41,5	70,0	64,0	62,0	68,0	68,0	60,0	43,0	64,0	68,0	57,5	44,0	69,2	65,6	64,0	62,0
Acidité volatile .	0,19	0,12	0,14	0,20	0,37	0,09	0,11	0,21	0,10	0,22	0,11	0,06	0,13	0,11	0,28	0,18	0,08	0,05	0,11	_
» fixe	0,58	0,35	0,47	0,65	1,44	0,16	0,42	- 0,67	0,37	0,65	0,32	0,26	0,47	0,41	1,05	0,61	0,16	0,12	0,35	0,14
Ethers	0,92	0,66	0,70	0,85	0,91	0,98	0,73	1,16	1,14	1,11	0,75	1,37	1,10	1,11	1,01	0,76	0,81	1,78	0,79	0,60
$1^{\text{re}}$ fraction cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$	3,20	2,60	2,65	2,75	3,35	4,05	2,60	4,65	4,9	4,8	2,75	5,8	4,50	4,85	3,05	2,75	2,90	7,75	2,70	1,98
2e » »	0,15	-0,05	0,35	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15	0,3	0;15	0,25	0,5	0,25	0,20	0,6	0,2	0,2	0,85	0,4	0,4
3e » »	0,4	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15	0,10	0,05	0,1	0,1	0	0	0,1	0,10	0,2	0,05	0,15	0,25	0,2	0,25
4e » »	0,65	0,5	0,45	0,90	0,70	0,55	0,60	1,2	0,35	0,35	0,65	0,5	0,6	0,55	1,0	0,6	0,70	0,25	0,35	0,2
5° » »	0,15	0,2	0,10	0,35	0,20	0,15	0,20	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	. 0	0,2	0,1	0,2	0,05	0,2	0,2
б <sup>е</sup> » »	0,1	0 .	0	0,10	0,1	0	0,1	0	0,1	0,15	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0,2	0,08
7e » »	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0
8e » »		7	_	<del>-</del>	_	_	_	_		_	_	_	_		_	_		_	_	-
Rapport 1 (1/4) .	5,1	5,6	5,6	3,1	5,3	8,0	4,3	4,1	17,0	14,0	4,5	11,0	7,3	9,5	3,1	4,4	4,2	28,0	11,5	8
Indice d'iode	8,9	12,7	8,9	10,2	10,2	7,6	5,1	15,2	7,6	6,4	12,1	8,9	4,4	traces	14,8	6,5		_	_	_
(mg par litre eau- de-vie à 45°																				

accuse aussitôt une variation assez sensible et abaisse considérablement le résultat. Nous nous contenterons donc de donner le rapport 1; soit entre les deux «maximum» (1re et 4e fractions). L'indice d'iode varie beaucoup aussi. Un produit ne marque que des traces d'absorption d'iode; chez les autres, la valeur oscille de 4 à 15—16 mg d'iode par litre d'eaude-vie à 45 e. D'après ce que nous venons de dire, il semble que l'appréciation des cognacs, au point de vue analytique, restera toujours plus diffficile que celle des autres eaux-de-vie. Cependant, les analyses que nous donnons montrent que les anomalies graves seraient vite découvertes, et que l'analyse des fractions avec l'«image» qui en résulte reste utile et même nécessaire.

Nous donnons l'analyse des cognacs dans le tableau III.

Nous dirons en premier lieu que, de même que pour les kirschs, la distillation s'est faite sur les produits ramenés à un degré alcoolique de 45 v. %. Pour ceux qui lui sont inférieurs, nous l'avons relevé, en préplevant une quantité d'eau-de-vie correspondante à ce degré. Nous n'ajoutons alors que la quantité d'eau nécessaire pour parfaire un volume total de 120 cm³, qui est soumis à la distillation fractionnée.

Nous constatons que les éthers varient de 0,6 à 1,78<sup>5</sup>) pour les vingt cognacs figurant dans le tableau III. En général, ils se rapprochent de 1,0 sans cependant atteindre ce chiffre toujours (nous regrettons de n'avoir pas eu le temps de doser les alcools supérieurs). L'examen des fractions montre à la 4<sup>e</sup> fraction un deuxième maximum qui s'élève rarement au-dessus de 1,0 cm<sup>3</sup>-\frac{n}{10}. De même que pour les kirschs, nous donnons dans le tableau B. la répartition en pour-cent des éthers dans les 1<sup>re</sup> et 4<sup>e</sup> fractions, ainsi que les rapports qui peuvent être obtenus. Nous l'avons déjà dit, il y a dans le rapport 1 plus de variation que pour les kirschs. Il pourra cependant, nous le croyons, servir de base d'appréciation dans de nombreux cas.

Nous voyons d'après ce tableau que le pour-cent des éthers de la 1<sup>re</sup> fraction se maintient à quelques exceptions près du 60 au 80 %. Celui du maximum est plus variable, en ce sens qu'il descend quelquefois au-dessous du 10 %, ce qui paraît exceptionnel. En général, il va du 13 au 20 % des éthers totaux. Nous ne pouvons que constater certaines anomalies sans pouvoir leur donner une explication satisfaisante, les renseignements précis nous manquent totalement sur la préparation de ces produits anormaux. Dans l'ensemble, il y a cependant une régularité assez frappante, et s'il était possible d'élucider les cas qui font exception à ce qui paraît être la règle, nous en serions très heureux.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> Le produit en question nous paraît quelque peu suspect sans cependant pouvoir affirmer qu'il soit artificiel ou additionné d'éthers volatils.

Tableau B.

Nos.	Ethers totaux	Ethers 1 <sup>re</sup> fraction	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> des éthers totaux*)	Ethers 4° fraction	º/o des éthers totaux*)	Rapport 1
1.	0,92	0,62	67	0,12	13	5,1
2.	0,66	0,51	79	0,097	14	5,6
3.	0,70	0,52	74	0,088	13	5,6
4.	0,85	0,54	63	0,17	20	3,1
5.	0,91	0,65	71	0,13	14	5,3
6.	0,98	0,79	80	0,1	10	8,0
7.	0,73	0,51	69	0,12	16	$4,_{3}$
8.	1,16	0,91	78	0,23	19	4,1
9.	1,14	0,96	84	0,068	5	17
10.	1,11	0,94	85	0,068	6	14
11.	0,75	0,54	72	0,12	16	4,5
12	1,37	1,13	82	0,097	7	11
13.	1,10	0,88	80	0,12	11	7,3
14.	1,10	0,95	86	0,10	9	9,5
15.	1,01	0,59	59	0,19	19	3,1
16.	0,76	0,54	71	0,12	16	4,4
17.	0,81	0,56	68	0,13	16	$^{4,2}$
18.	1,78	1,52	85	0,049	3	28
19.	0,79	0,55	69	0,068	6	11,5
20.	0,60	0,38	63	0,049	8	8

<sup>\*)</sup> Les % sont calculés bruts, sans décimale.

# III. Analyses d'eaux-de-vie diverses.

Dans le tableau II figurent quelques eaux-de-vie autres que les kirschs, soit deux eaux-de-vie de marc authentiques, une eau-de-vie de marc de fruits authentique, et deux gentianes, dont l'une est un coupage, l'autre un produit préparé sous le contrôle du Laboratoire cantonal.

Nous constatons que les deux eaux-de-vie de marc présentent aussi dans la série des fractions un deuxième maximum dans la 4° fraction, de même qu'un trouble assez marqué avec arome net et caractéristique. Il est assez curieux de remarquer que les deux produits ne se distinguent à l'analyse que par une différence dans le chiffre d'acidité. Le premier est vieux puisqu'il date de l'année 1917, tandis que le second est de l'année 1929. La distillation fractionnée donne pour les deux marcs une «image» a peu près semblable. Le rapport 1 est plus élevé que dans les kirschs: 6,1 et 6,6, et que dans le marc de fruits qui vient immédiatement après (3,5). Il y aurait peut-être là déjà un moyen de distinguer les marcs de vigne des marcs de fruits, quoique dans les seconds le chiffre d'éther est généralement beaucoup plus fort. Le pour-cent des éthers dans le 1er maximum est de 73 et 77 % et dans le 2e maximum de 12 % env. Pour le marc de fruits 53 et 14 %.

Ces quelques échantillons sont insuffisants pour établir des normes très précises; il n'y a là qu'une simple indication que l'expérience pourrait confirmer.

Les deux gentianes présentées dans le même tableau montrent les différences flagrantes qui séparent les deux produits. Pour un même chiffre d'éther, l'une présente à la 4<sup>me</sup> fraction un maximum marqué, tandis que l'autre en est privé. La dégustation faite par des personnes compétentes a condamné le second produit comme coupage.

Nous regrettons de n'avoir pas pu pousser les recherches plus loin dans ce domaine. Le matériel et aussi le temps nous ont manqué, mais il appert cependant, par les quelques exemples que nous avons donnés, que la méthode par distillation fractionnée n'est jamais prise en défaut, et que toujours elle apporte des notions intéressantes dans la composition des eaux-de-vie. Elle reste donc un moyen d'investigation très utile, surtout si on lui adjoint le dosage des huiles essentielles sous forme d'indice d'iode.

L'ensemble de ce travail a pour but de libérer quelque peu le chimiste de l'épreuve de la dégustation, qui reste et restera toujours — quels qu'en soit les perfectionnements — un élément très subjectif et par là même sujet à caution. On ne peut l'éliminer. Elle est nécessaire, et dans les fraudes grossières, souveraine. Mais dans la fraude savante, ou simplement habile, l'appréciation par la dégustation reste difficile, et tous les défauts dus à la subjectivité réapparaissent. Si nous avons pu apporter une faible contribution à la résolution du dur problème qui nous était posé, nous en serons très heureux.

# IV. Mode opératoire pour la distillation fractionnée.

On prélève 100 cm³ d'eau-de-vie réduite ou élevée à 45 Vol.%. Ajoute 20 cm³ d'eau (dans le second cas quantité suffisante d'eau pour un volume total de 120 cm³). Introduit le tout dans un ballon de 400 avec un peu de pierre ponce. La distillation est conduite de telle manière que le liquide à l'intérieur du birectificateur atteigne à peine la première boule du réfrigérent, et ceci pendant tout le cours de la distillation. On recueille par portion de 15 cm³ dans des cylindres gradués. Le «tempo» de la distillation doit être réglé de façon à ce que les trois premières fractions passent dans le temps d'environ 45 à 60 minutes. A ce moment, presque tout l'alcool a passé. On augmente donc la flamme du bec de Bunsen pour conserver à la distillation une allure à peu près pareille à la précédente.

Les 7 fractions obtenues sont soumises à un examen olfactif directement et par dilution d'une portion qui sera ajoutée à la totalité de la fraction qu'on passe dans un petit ballon de 150. Puis on les neutralise toutes et à chacune on ajoute un excès de soude au dixième. On abandonne 24 heures à la température ordinaire. Après ce temps, on titre l'excès de soude, et on obtient alors les éthers contenus dans chacune des fractions.

Voici maintenant le mode opératoire que nous avons adopté pour le dosage de l'indice d'iode.

- 1º Reste du birectificateur. Une fois la distillation terminée et après refroidissement complet, on fait passer ce qui reste dans le tube intérieur du birectificateur dans un petit Erlenmeyer au moyen de 4—5 cm³ d'alcool pur à 95º. Prépare un essai à blanc avec de l'alcool et ajoute aux deux liquides 5 cm³ de solution d'iode-bichlorure de mercure (celles-ci sont diluées 10 fois). Laisse agir 1—2 heures. Ajoute 5 cm³ d'une solution de iodure de potassium à 10 % et titre avec l'hyposulfite au centième.
- $2^{\circ}$  Les fractions 4 et 5, après le dosage des éthers, sont agitées chacune séparément avec  $10 \text{ cm}^3$  de chloroforme, centrifuge. Prélève 6) dans le fond, au moyen d'une pipette  $5 \text{ cm}^3$  de chloroforme qu'on introduit dans de petit Erlenmeyer. Prépare un témoin avec  $5 \text{ cm}^3$ -CHCl³ et 1 goutte de phénolphtaléine 7). Ajoute  $5 \text{ cm}^3$  de la solution alcoolique iode-bichlorure de Hg. et laisse agir le même temps que précédemment. Avant de titrer avec l'hyposulfite  $\frac{n}{100}$ , ajouter  $5 \text{ cm}^3$  iodure de K. à 10 %. Pour le calcul, ne pas oublier que les quantités prélevées de CHCl³ dans les fractions ne représentent que la moitié de la quantité totale. Il faudra donc multiplier le nombre de cm³ d'hyposulfite par 2.

Exemple: Kirsch Arth.

Dans le Birectificateur = 2,85 cm<sup>3</sup> 
$$\frac{n}{100}$$

4° fraction 0,55 × 2 = 1,10 » »

5° » 0,4 × 2 = 0,8 » »

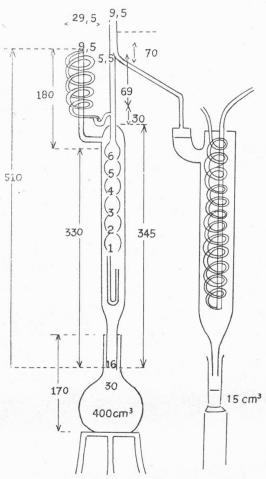
Total 4,75 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$ 

1,27 × 4,75 × 10 = 60,3 mg I. p. litre alc. à 45°.

Nous avons donné ici le détail du dosage de chaque fraction, afin de connaître la répartition des huiles essentielles dans chacune d'elles. Il va sans dire que pratiquement on peut les réunir pour ne procéder qu'à un seul titrage. On pourrait aussi, à la rigueur, se contenter de n'extraire que la 4º fraction au chloroforme et baser son appréciation sur ce seul indice additionné à celui du reste du birectificateur. C'est ce que nous avons fait pour les cognacs. En général l'indice de la fraction 5 était nul.

<sup>6)</sup> Si l'on possède l'entonnoir à séparation décrit par von Fellenberg (Trav. chim. 1923, p. 177) et pouvant s'adapter à la centrifuge des laits, de Gerber, on peut recueillir la totalité-du chloroforme. Le même auteur a donné une méthode d'appréciation des huiles essentielles dans les gentianes, qui pourrait être étendue à toutes les eaux-devie (V. Trav. chim. alim. 1928, p. 242).

<sup>7)</sup> Par agitation des solutions des fractions, la phénolphtaléine passant dans le CHCl3, le témoin doit lui aussi contenir cette substance.



Appareil birectificateur ayant servi à nos essais, avec toutes ses dimensions.

#### V. Conclusions.

L'analyse des eaux-de-vie par la distillation fractionnée apporte à leur appréciation des éléments nouveaux et très utiles, tant au point de vue dégustatif qu'au point de vue analytique.

Ces éléments sont:

- 1º Trouble et arome caractéristiques dans la 4º fraction.
- 2° Deuxième maximum dans la série des fractions dans la teneur en éthers, maximum proportionnel à l'intensité de l'arome et qui peut en quelque sorte servir de mesure à celui-ci.
- 3º Rapport entre les deux «maximum» (1re et 4e fractions) qui permet de porter un jugement sur la qualité des eaux-de-vie et aussi de caractériser les produits piqués, malades, avariés.
- 4° L'indice d'iode, ou absortion d'iode par les huiles essentielles contenues dans toutes eaux-de-vie, et qui, pour les kirschs, ne descend guère au-dessous de 25 mg d'iode calculé sur 1 litre d'eau-de-vie à 45 V.% d'alcool. Cet indice acquiert toute sa valeur pour l'appréciation des produits de coupage ou même (sucré)?
- 5° Construction de «l'image», ou courbe des éthers, qui à première vue donne une idée d'un produit, et permet souvent de séparer entre eux des produits dont la composition apparente est la même.