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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 34 (1943)

Heft: 3-4

Artikel: L'analyse des Kirschs par les méthodes nouvelles

Autor: Bonifazi, G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983068

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: 09.07.2025

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

L'ANALYSE DES KIRSCHS PAR LES MÉTHODES NOUVELLES

Par *G. Bonifazi*, Laboratoire cantonal, Lausanne

L'analyse des eaux-de-vie par la distillation fractionnée est, à notre avis, la méthode la meilleure que nous ayons actuellement pour dépister la fraude dans ce genre de boisson. Nous avions déjà, dans un travail antérieur[1]), montré ses avantages. La détermination des éthers dans les diverses fractions donnait à chaque eau-de-vie sa physiognomie propre par la courbe qu'on en pouvait tracer, courbe qui permettait souvent de porter un jugement suffisant sur la qualité du produit. L'apparition d'un trouble dans la 4e fraction nous avait suggéré l'idée d'extraire cette fraction au chloroforme et de déterminer dans cet extrait l'absorption d'iode. Nous avions étendu ce iodage à la 5e fraction extraite dans les mêmes conditions ainsi qu'au produit de rinçage à l'alcool de l'appareil birectificateur. La somme des milligrammes d'iode absorbés — à laquelle nous avions donné le nom «d'indice d'iode» — rapportée au litre de l'eau-de-vie à 45 V % nous donnait une nouvelle base d'appréciation. En effet, le chiffre obtenu de cette manière dans les produits d'authenticité reconnue, ne tombait jamais au-dessous d'une certaine limite. Pour les Kirschs, par exemple, nous avions cru pouvoir fixer cette limite à 25 mg. Des essais postérieurs ont permis de confirmer nos premiers résultats.

Mohler et Hämmerle[2]), au lieu de borner l'extraction chloroformique — et son iodage subséquent — à quelques fractions seulement, l'ont étendue à toutes les fractions, qui sont au nombre de huit. En établissant la somme des milligrammes d'iode absorbés les auteurs en arrivent eux aussi à fixer une limite minimum qui serait de 45 mg. par litre d'eau-de-vie à 45 V % pour les Kirschs d'origine absolument certaine. En faisant la confrontation des deux bases d'appréciation, celle de Mohler et Hämmerle et la nôtre, il est facile de constater qu'elles aboutissent à des fins semblables.

von Fellenberg[3]), à côté de recherches fort intéressantes, a aussi appliqué la méthode de Mohler et Hämmerle à des eaux-de-vie de diverses natures, parmi lesquelles un certain nombre de Kirschs. L'origine de quelques-uns d'entre eux n'est malheureusement pas très sûre. Les conclusions sont en faveur de l'essai décrit par Mohler et Hämmerle. L'auteur n'en apporte pas moins une modification en réduisant le nombre des fractions à quatre qui sont iodées séparément, après extraction au chloroforme et directement. Cette réduction à quatre fractions ne nous parait pas très heureuse, car elle enlève à la méthode primitive son caractère principal: celui de fouiller plus profond dans la composition de l'eau-de-vie. On court le risque ainsi de laisser échapper certaines anomalies que la distillation à huit fractions rend apparente. Cette remarque s'applique également à la détermination des éthers dans les fractions. Seules les huit fractions permettent d'avoir une image utile pour l'appréciation et la comparaison avec d'autres eaux-de-vie.

CONSIDÉRATIONS SUR LA DISTILLATION FRACTIONNÉE PROPREMENT DITE

Il convient de dire ici quelques mots sur la distillation et la manière dont elle doit être conduite. Il est facile de comprendre que de trop grandes variations dans le mode de faire peuvent conduire à des résultats très différents. La détermination des éthers dans les diverses fractions nous a servi de guide. En effet, après avoir constaté que la troisième fraction ne contenait pour ainsi dire plus d'éthers, l'apparition de nouvelles quantités d'éthers dans les fractions suivantes, surtout la quatrième et cinquième, nous a montré que les eaux-de-vie possédaient en leur sein des éthers de nature différente puisque les uns très volatils, passent avec l'alcool, tandis que les autres ne sont entraînés qu'avec la vapeur d'eau. La séparation était intéressante. Les éléments du bouquet faisant généralement défaut dans les trois premières fractions les éthers eux seuls ne pouvaient entrer en considération pour l'appréciation spécifique de l'eau-de-vie, étant pour ainsi dire les mêmes pour toutes les eaux-de-vie. Il n'en est plus de même pour les fractions suivantes qui renferment justement à côté de ces éthers le bouquet caractéristique de l'eau-de-vie examinée. C'est un peu la raison pour laquelle nous avions négligé de procéder à l'extraction chloroformique des premières fractions nous bornant à choisir celles qui, dans la distillation au birectificateur, accusent l'arome le plus marqué, soit la quatrième et la cinquième fractions. De la sorte une discrimination importante était faite. Mais pour arriver à ce résultat il fallait que la distillation fût bien conduite ; très lentement au début, et cela, jusqu'à la quatrième fraction, pour que la séparation soit parfaite. A partir de ce moment la vitesse de distillation pouvait être accrue de manière à conduire dans la quatrième fraction la totalité des éthers restants. Nous l'avons tenté, mais en vain. La cinquième fraction contenait toujours un reste d'éthers très variable suivant les eaux-de-vie analysées. Nous sommes revenu alors à la

distillation uniforme de 15 minutes par fraction. D'autre part nous pouvions tracer une courbe de chaque eau-de-vie donnant ainsi son image, qui prenait de l'intérêt, non seulement pour les confrontations possibles, mais aussi pour les indications qu'elle donnait sur le mode de distillation employé lors de la préparation de l'eau-de-vie.

Cette dernière observation a son importance. Si nous nous en référons à l'art. 293 de l'ODA, nous constatons que chaque eau-de-vie y est définie par la distillation du produit saccharifié ou fermenté dont elle est tirée. Aucune mention n'y est faite sur la manière dont la distillation doit être exécutée. Evidemment l'ordonnance ne s'immisce pas dans un domaine qui lui semble étranger. Elle se contente de rester dans les généralités. Et pourtant le mode de distillation employé peut avoir une répercution très grande sur la composition de l'eau-de-vie finie. En effet, les opérations de fractionnement qui consistent à séparer les produits de «tête», de «cœur» et même de «queue», quitte à les remélanger ensuite dans des proportions arbitraires, peuvent conduire à des abus. N'est-ce pas d'opérations de ce genre qu'est né le scandale des eaux-de-vie? Une distillation d'un seul jet nous paraît être la seule rationnelle. Si nous insistons quelque peu sur la distillation, c'est parce qu'il nous est arrivé d'analyser des produits non falsifiés qui avaient l'air de l'être du fait d'une distillation incorrecte. Les éléments du bouquet en avaient été presque entièrement exclus.

Après ce préambule nous nous proposons de présenter les analyses de quelques Kirschs. Les produits en question sont d'une authenticité absolument certaine, puisqu'ils ont été préparés par les soins de la Station fédérale d'essais viticoles de Lausanne. Nous tenons à dire ici à M. Benvegnin, son directeur, toute la gratitude que nous lui devons pour avoir mis à notre disposition tous ces échantillons, ainsi que les renseignements très précieux qui s'y rapportent.

PRÉPARATION DES KIRSCHS

La récolte des cerises a été faite le 8 août 1932. Les cerises débarassées de leur pédoncule sont soigneusement broyées en laissant le noyau intact, et logées dans des tonneaux. La fermentation dans 8 tonneaux a duré 2 jours ; dans le neuvième elle se prolongea durant 8 jours.

Les tonneaux placés au cellier de la station à la température moyenne de 17 degrés, ont été abandonnés jusqu'à la distillation qui eut lieu le 15 septembre, soit 6 semaines après la récolte.

La distillation s'est faite au moyen d'une distilleuse ambulante, d'un seul jet, et arrêtée au moment où le titre alcoolique marquait au minimum 17 degrés Cartier.

Le tableau ci-dessous donne toutes les indications relatives à la préparation des produits.

Tableau I

1			2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nos	Provenance	Variété	kg	Prix frs.	Durée de la fermentation	Kirsch de «tête» en litres	Kirsch de «cœur» en litres	Kirsch de «queue» en litres	Rendement total en litres	Rendement total pour-cent	Rendement du «cœur»
1	Etoy	Lapalud	80	28.—	48 heures	0,700	4,500	4	9,200	11,500	5,620
2	Buchillon	Lapalud	75	26.25	id.	id.	4	4,200	8,900	11,880	5,300
3	La Conversion	Noire de Lowertz	70	37.50	id.	id.	5,100	4,800	10,600	15,140	7,280
4	Vufflens-la-Ville	La Griottière	80	56.—	id.	id.	5	4,150	9,850	12,300	6,260
5	Trémond	La Griottière	80		id.	id.	6,050	4	10,750	13,400	7,560
6	La Conversion	Noire de Lowertz	79	23.—	id.	id.	7,100	4,300	12,100	15,300	8,990
7	Giez	Piquequette	80	20.—	id.	id.	2,000	3,900	6,600	8,200	2,500
8	Valeyre	Piquequette	80	20.—	id.	id.	4,200	4,700	9,600	12,000	5,250
9	Puidoux	Noire du lac de Brêt	80	28.—	8 jours	id.	8,075	4,100	12,875	16,090	10,090

Tableau II

	Kirschs authentiques									Produits de «queul» ou «blanche»									
	1 a	2 a	3 a	4 a	5 a	6 a	7 a	8 a	9 a	10	1 c	2 c	3 c	4 c	5 c	6 c	7 c	8 c	9 c
Alcool V %	51,0	50,5	51,7	52,2	51,6	52,7	48,2	51,3	52,5	52,2	31,5	31,5	29,5	30,0	31,3	35,9	38,6	32,6	32,8
Acidité	1,33	1,41	1,66	1,16	1,04	1,59	1,51	1,36	1,16	0,57	4,06	3,75	4,41	3,23	2,84	3,33	2,32	2,93	2,76
Ethers	7,76	4,62	3,57	3,12	3,24	3,85	4,62	3,13	3,01	2,15	4,89	3,52	3,12	3,24	2,94	2,70	2,75	2,58	2,68
Alcools supérieurs	4,6	2,9	2,8	2,8	3,2	2,3	3,3	2,8	2,4	2,5	3,1	1,7	1,5	1,4	1,8	1,2	1,8	1,2	1,0
Alcool méthylique	6	8	6	7	7	6	7	7	7	6	5	5	6	5	0	5	8	8	5
Aldéhydes	0,1	0,16	0,1	0,1	0,06	0,1	0,08	0,08	0,08	0,17	0,09	0,09	0,1	0,1	0,09	0,08	0,05	0,06	0,06
Furfurol	0	0,006	0	0	0	0	0	0	0	0,006	traces	traces	traces	traces	0,005	traces	traces	traces	0,002
Ac. cyanhydrique total	5,6	0	13,9	11,1	18,3	13,9	1,83	18,9	21,2	4,4	11,1	4,4	6,7	8,9	21,1	8,9	23,3	17,8	18,4
1ère fraction cm³ 0,1 n	31,0	15,0	11,5	8,0	8,5	13,25	16,25	9,0	9,5	4,0	9,0	6,25	6,75	2,8	2,5	3,25	4,25	3,25	3,0
2e «	0,5	0,25	0,25	0,2	0,1	0,15	0,4	0,35	0,25	0,2	0,3	0,3	0,35	0,15	0,2	0,15	0,15	0,15	0,15
3e «	0,1	0	0	0	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,05	0	0,1	0	0,05	0	0,1	0	0,1
4e «	4,9	3,9	4,4	4,95	4,55	3,8	4,35	3,9	3,8	4,45	7,8	7,35	4,8	7,75	8,55	6,25	5,75	6,15	6,25
5e «	1,35	2,0	0,85	1,3	1,65	1,55	1,2	1,1	1,0	1,1	2,5	2,25	2,05	2,2	1,65	2,35	1,45	1,6	1,8
6e «	0,3	0,5	0,05	0,3	0,4	0,4	0,2	0,25	0,[illegible]	0,3	0,4	0,45	0,5	0,65	0,45	0,55	0,4	0,45	0,55
7e «	0,05	0	0	0,25	0	0	0,05	0,1	0,1	0,15	0,05	0,05	0,1	0,25	0,15	0,15	0,1	0,15	0,15
% Ethers 1ère fraction	80	69	65	53	56	68	72	61	63	39	45	37	46	20	18	26	35	27	25
« 4e «	12	18	26	33	29	19	19	26	25	43	39	44	33	56	63	49	47	52	52
Rapport 1 $\left(\frac{\text{1ère fract.}}{\text{4e fract.}}\right)$	6,6	3,8	25	1,6	1,9	3,5	3,8	2,3	2,5	0,9	1,2	0,8	1,4	0,4	0,3	0,5	0,7	0,5	0,5
Rapport 2 $\left(\frac{1+2+5}{4+5+6}\right)$	5,0	2,3	22	1,4	1,1	2,4	2,8	1,8	1,9	0,7	0,9	0,6	0,9	0,3	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4
Rapport $\frac{\text{alc. méthylique}}{\text{alc. supérieurs}}$	1,3	2,7	2,1	2,5	2,2	2,6	2,1	2,5	2,9	2,4	1,6	2,9	4,0	3,6	—	4,2	4.4	6,7	5,0
Régustation par dilution (Luckow)	1333	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2667	2000	2000	—	1600	1600	1600	1333	1600	2000	2000	1600
Somme des éthers	7,47	4,23	3,33	2,93	3,00	3,76	4,40	2,87	2,94	2,01	4,00	3,25	2,86	2,70	2,65	2,48	2,38	2,32	2,35

La 1ère colonne, avec les numéros d'ordre et la provenance, indique aussi la variété des cerises. La 2e et la 3e colonne, le nombre de kilos mis en œuvre et leur prix. La 4e colonne, la durée de la fermentation. Les 5e, 6e et 7e colonnes, les proportions de produits de «tête», de «cœur» et de «queue» recueillis. La 8e colonne marque le rendement total en litres tandis que la 9e indique ce rendement en pour-cent, et la 10e colonne le rendement en «cœur».

Les échantillons de Kirsch de 1a à 9a sont obtenus en mélangeant les deux premières fractions entre elles. Les échantillons de 1c à 9c représentent une part (0,700 L.) prélevée sur tous les produits de «queue». Les 32 litres restant sont mélangés et distillés. Obtenu 18 L. Ce distillat des produits de queue constitue l'échantillon No 10.

RÉSULTATS DES ANALYSES DES KIRSCHS

Tous les résultats sont consignés dans le Tableau II. Il comprend l'analyse ordinaire ainsi que l'analyse par distillation fractionnée telle que nous l'avions préconisée dans un travail précédent[1]).

Nous constatons en premier lieu que les teneurs alcooliques des Kirschs de 1a à 9a sont très voisines, et la même observation peut être faite pour le No 10. Elle varie de 48,2 à 52,2 V %. Pour les produits de queue, 1c à 9c, elles oscillent de 29,5 à 38,6 V %. (Pour ces derniers, en vue de procéder à la distillation fractionnée — que nous avons continué d'opérer au titre de 45 V % — une distillation préalable a permis d'en élever le degré alcoolique.)

L'acidité est représentée par l'acidité totale et non par celle du distillat. A notre avis, il semble plus logique d'indiquer dans le bulletin d'analyse l'acidité totale d'un produit obtenu par la distillation et dont logiquement toute l'acidité doit être volatile, que par un chiffre qui peut varier, vu qu'il dépend trop de certaines conditions de manipulations. L'acidité dosée reste dans les limites fixées par le Manuel.

La teneur en éthers est comprise entre 3,01 et 7,76 g. L. alc. abs. Nous avons déjà dit ailleurs[4]) que des Kirschs de provenances absolument certaines pouvaient présenter une teneur en éthers bien inférieure à 3 g. et que cette carence en éthers était rachetée par un bouquet particulièrement délicat. Malgré ces exceptions, on peut admettre que la norme de 3 g. fixée par le Manuel n'a rien d'excessif et doit servir de base pour les Kirschs du commerce. La commission qui s'emploie à reviser les bases d'appréciation des eaux-de-vie a cru devoir supprimer le maximum de 6 g. litre antérieurement admis pour la teneur en éthers des Kirschs, des Kirschs non falsifiés, ayant présenté des teneurs très hautes en éthers, se trouvent être le motif de cette décision. Ce motif ne nous semble pas justifié vu que les produits à teneur exagérée en éthers ne se conçoivent que si leur préparation a été défectueuse ou si la matière première a subi une altération grave. Avant d'être mis dans le commerce, ils mériteraient d'être corrigés par

un coupage avec un produit à teneur en éthers normale si, à tout prix on tient à les mettre sur le marché. Le Kirsch 1a est le seul de la série qui présente l'anomalie que nous signalons plus haut. Le dépassement n'a cependant rien d'exagéré. Il n'en reste pas moins que cette composition nous a surpris.

La teneur en alcools supérieurs n'appelle aucune remarque spéciale, sauf que dans l'ensemble, elle parait plutôt élevée.

La teneur en aldéhydes est à peine inférieure à celle que prévoit le Manuel pour des produits de ce genre.

Ce qui surprend, c'est la quasi absence de furfurol. Il est admis que ce produit se forme principalement pendant la distillation par l'action des acides sur certains glucides et dont la formation serait favorisée par une surchauffe intempestive. La distillation a été probablement conduite de façon impeccable, d'où le résultat constaté.

L'acide cyanhydrique ne se présente en excès dans aucune des eaux-de-vie et cela provient du fait que les noyaux ont été respectés. Le No 2a n'en contient pas, tandis que le No 2c, produit de queue correspondant, en accuse une teneur très faible (4,4 mg.). L'acide cyanhydrique ne peut donc en aucun cas servir de base sérieuse d'appréciation d'un Kirsch. Sa carence ne prouve rien. Il n'y a que son excès qui est à rejeter.

Nous constatons que les teneurs en alcool méthylique atteignent le minimum de 6 cc. L. alc. abs. fixé par Mohler et Hämmerle. Si la commission de révision des normes des spiritueux n'a pas voulu aller jusque là, il est heureux néanmoins qu'elle n'ait pas admis un minimum inférieur à 5. Les Kirsch figurant dans le Tableau II ont donc tous une teneur suffisante d'alcool méthylique et l'on peut constater qu'il en est de même pour les produits de queue, à l'exception d'un seul, le No 5c, qui n'en possède pas une trace.

La distillation fractionnée conduit à des observations fort intéressantes. En faisant abstraction du No 1a, qui reste anormal, on remarquera que les autres Kirschs se comportent selon les prévisions. Le plus haut chaffre atteint du pourcent des éthers totaux par la 1ère fraction est de 72, le minimum de 53. Pour la 4e fraction le maximum est de 33 %; le minimum de 18 %, de telle manière que le rapport entre ces deux fractions oscille de 1,6 à 3,8, chiffre ne dépassant pas 4, maximum que nous avions fixé (l. c.) pour des produits de bonne qualité. L'éthérification exagérée du No 1a conduit ainsi que nous le disions plus haut, à des résultats surprenants: 80 % des éthers dans la 1ère fraction; 12 % seulement dans la 4ème, ce qui donne un rapport de 6,6, évidemment trop élévé. Le produit a subi sans nul doute une légère altération après sa fermentation, altération qui a passée inaperçue.

Des données très intéressantes nous sont fournies par les produits 10 et 1c — 9c. Ici tous les rapports sont inférieurs ou très voisins de 1, ce qui prouve que la teneur en éthers de la 4e fraction surpasse celle de la 1ère fraction. Il y a là un point à retenir, croyons-nous, car il peut servir à établir dans certain cas

la proportion des diverses fractions entrant dans la composition d'un Kirsch: «tête», «cœur» et «queue». Ce renversement des valeur est encore plus visible si au lieu de se borner à établir le rapport 1 $\left(\frac{\text{1ère fract}}{\text{4e fract.}}\right)$ on pose aussi le rapport 2 $\left(\frac{1+2+3}{4+5+6}\right)$, qui, pour tous les pro-10-1c-9c, est nettement inférieur à 1. Nous avons eu l'occasion d'analyser un Kirsch hors commerce présentant cet aspect étrange.

Les éthers dosés par la méthode ordinaire et ceux obtenus à froid par la méthode de distillation fractionnée ne diffèrent pas beaucoup et la différence demeure dans des limites encore permises. Cette différence est peut-être plus sensible pour les produits de 1c à 9c. L'explication pourrait être trouvée dans la nature différente des éthers et la difficulté qu'ils éprouvent à se saponifier complétement à froid dans le laps de temps de 24 heures.

Nous avons aussi à l'époque, procédé à la dégustation d'après *Luckow*. Elle donne des résultats à peu près semblables pour tous les Kirschs, sauf pour le No 1a, riche en éthers, mais pauvre en bouquet. Le No 5c, lui aussi, présente une nette déficience par rapport aux autres produits.

Après ces commentaires sur les résultats obtenus par l'analyse chimique ordinaire et l'analyse par distillation fractionnée, telle que nous l'avions établie antérieurement, nous avons pensé qu'il était convenable d'appliquer à tous ces Kirschs d'une authenticité irréccusable, la méthode de Mohler et Hämmerle (l. c.). Ces auteurs ont conservé à la distillation la même allure que nous avions fixée en ramenant aussi l'eau-de-vie au même degré alcoolique, soit 45 V %. Alors que nous n'extrayions au chloroforme pour le iodage subséquent que la 4e et 5e fractions ainsi que l'alcool de lavage du birectificateur et du réfrigérent, Mohler et Hämmerle procèdent à une extraction générale de toutes les fractions et établissent la somme de milligrammes d'iode absorbé. Cette somme d'après leurs expériences ne doit pas être inférieure à 45 mg. Pour notre part, nous avions fixé pour la somme des trois fractions iodées un minimum de 25 mg. Nous verrons plus loin que cette norme trouve sa vérification.

Le Tableau III ci-dessous donne le détail des résultats correspondant aux Kirschs Nos. 1a—9a, ainsi que ceux du produit 10.

Tableau III

Nos Kirsch	Alcool V %	Absorption d'iode de chaque fraction mg/L alcool 45 V %								Somme	Extraction directe 25 cm³ mg/L 45 V %	Somme	Somme	Indice Bonifazi	Alcool méthylique
		1	2	3	4	5	6	7	8 + Bi	1—8+Bi		1—5	6—8+Bi	4+5+Bi	
1 a	51,0	0,76	0,13	0,76	19,2	4,19	2,16	1,65	32,98	61,83	60,5	25,04	37,79	48,9	6
2 a	50,5	2,29	0,64	2,54	28,2	5,97	4,31	2,03	44,99	90,97	84,6	39,64	51,33	67,0	8
3 a	51,7	4,32	0,64	3,05	17,65	4,45	2,16	3,81	27,49	63,57	51,0	30,11	33,46	43,1	6
4 a	52,2	2,54	1,91	3,18	21,7	4,70	2,92	2,67	40,1	79,72	80,2	34,03	45,69	56,3	7
5 a	51,6	2,66	0,38	1,52	16,8	4,82	2,92	1,14	41,76	72,0	63,8	26,18	45,82	56,0	7
6 a	52,7	2,92	0,76	4,18	19,8	4,95	3,30	3,56	37,75	77,22	67,0	32,61	44,61	53,8	6
7 a	48,2	1,78	1,27	5,45	17,9	3,94	2,16	1,14	27,04	60,68	50,2	30,34	30,34	43,5	7
8 a	51,3	2,03	2,03	1,65	23,3	4,32	4,19	2,92	32,68	73,12	79,2	33,33	39,79	55,0	7
9 a	52,5	1,02	0,38	2,03	13,81	3,30	2,03	2,66	29,2	54,43	49,3	20,54	33,89	29,6	7
10	52,2	0,89	0,0	4,45	17,0	4,95	2,66	2,51	37,2	69,66	62,0	27,29	43,37	49,1	6

Dans l'ensemble on constate que les résultats de Mohler et Hämmerle sont confirmés par ceux qui figurent dans le Tableau ci-dessus. Cependant il y a lieu de noter quelques variantes. Ainsi, nous avons introduit dans la somme le résultat observé dans la 1ère fraction, ce que Mohler et Hämmerle n'ont pas jugé nécessaire de faire. Par ailleurs, le maximum de la 4e fraction, qui doit se produire dans les Kirschs authentiques, est plus faible que chez les auteurs cités, tandis que le maximum de la 8e fraction, représenté chez nous par la 8e fraction + lavage à l'alcool du birectificateur et réfrigérent (Bi)* est plus élevé.

Il en résulte que les sommes des fractions de 1—5 et 6—8+Bi sont inversées si l'on peut dire. Dans nos analyses, la seconde est supérieure ou égale à la première; elle lui est rarement inférieure. Nous ne pouvons attribuer ces différences, au moins en ce qui concerne les dernières fractions, qu'à la manière de les recueillir. Nous rinçons birectificateur et réfrigérent à l'alcool: Mohler et Hämmerle par un nouveau passage à l'eau. Certaines substances adhérant au verre des appareils ne sont pas solubles dans l'eau et seul l'alcool peut les entraîner. Cette observation nous a décidé de conserver le même mode opératoire fixé antérieurement et de ioder séparément l'alcool de lavage des appareils. Un témoin alcoolique est alors à introduire dans la série.

En considérant le Tableau III, nous constatons que le minimum de 45 mg. d'iode absorbé exigé est atteint dans tout les cas; les valeurs de l'alcool méthylique ne sont pas inférieures à 6 cc. Notre indice spécial:

Somme 4e + 5e (fract.) + Bi

dépasse haut la main le minimum de 25 mg. primitivement fixé. Imitant Mohler et Hämmerle, nous avons aussi procédé à une extraction directe de 25 cc. d'eau-de-vie. La concordance n'est pas parfaite avec la somme des fractions iodées séparément. Néanmoins ce dosage est utile; il a une valeur de contrôle.

Nous donnons dans le Tableau IV les analyses de quelques Kirschs du commerce soumis à l'épreuve de la distillation fractionnée. Il est intéressant de constater que sur les nombre bien peu répondent aux exigences nouvelles. Ce qui prouve, que malgré les mesures prises après le scandale des eaux-devie, la vieille routine reprend tous ses droits !

*) Sous le signe Bi figure la fraction alcoolique provenant du lavage au birectificateur et du réfrigérent.

Tableau IV

Nos	Alcool V %	Absorption d'iode de chaque fraction mg/L 45 V %								Somme	Extraction directe mg/L	Somme	Somme	Indice Bonifazi	Alcool méthylique
		1	2	3	4	5	6	7	8 + Bi	1—8+Bi	45 V %	1—5	6—8+Bi	4+5+Bi	
						Kirschs du commerce non contestés									
11	50,3	2,41	0,11	3,05	19,15	4,06	2,92	2,16	18,79	53,65	49,3	29,78	23,87	39,4	7
12	62,0	6,47	3,94	12,95	27,2	5,07	4,95	2,54	37,49	100,61	104,6	55,63	44,98	67,2	6
13	43,8	5,6	0,63	1,27	24,5	4,95	5,45	3,30	33,65	79,5	—	37,0	42,5	62,4	6
14	50,4	2,8	2,92	1,78	17,9	3,8	2,16	1,01	10,9	43,27	35,6	29,2	14,07	32,4	5,4
						Kirschs du commerce contestés									
15	44,7	3,43	0,13	0,89	6,22	0,0	0,13	0,0	7,61	18,41	19,8	10,67	7,74	13,6	4
16	44,5	2,1	0,25	1,78	10,55	0,76	0,38	0,0	5,7	21,52	19,3	15,44	6,08	16,5	4
17	44,7	1,39	0,51	1,27	10,41	1,27	0,51	0,38	7,86	23,6	24,4	14,85	8,75	19,0	3,7
18	43,2	1,9	1,01	1,4	12,2	1,14	0,0	0,89	6,49	25,03	22,9	17,65	7,38	17,6	2,5
19	44,3	2,41	1,03	2,67	15,5	1,65	0,89	1,27	11,41	36,88	31,6	23,26	13,57	26,2	5,6
20	44,1	1,65	0,89	1,52	14,1	2,03	1,39	1,9	7,49	30,97	29,6	20,19	10,78	21,2	4,5
21	46,9	1,90	0,89	3,42	13,1	2,41	1,65	0,76	11,94	36,07	29,0	21,72	14,35	21,4	4,2
22	41,3	1,65	0,76	2,03	10,15	0,89	0,12	0,5	5,11	21,21	16,8	15,48	5,73	13,3	2,5
23	42,9	1,27	0,76	3,04	14,85	2,41	0,13	0,0	7,23	29,69	32,0	22,33	7,36	24,1	7
24	41,4	2,16	0,13	0,63	12,05	0,51	0,13	0,13	5,21	20,95	—	15,48	5,47	16,5	—
25	50,5	4,18	0,63	7,23	9,5	1,77	1,01	0,0	9,0	33,32	—	23,31	10,01	18,9	3
26	45,4	0,76	0,0	3,43	15,39	0,51	0,63	0,38	7,11	28,22	27,5	20,1	8,12	21,9	5,3
						Kirschs-coupage du commerce contestés									
27	41,8	2,54	6,34	0,38	5,45	0,0	0,63	0,0	2,16	17,5	11,7	14,71	2,79	7,23	1
28	39,3	1,14	0,64	1,14	4,95	0,0	0,0	0,0	2,03	9,9	10,2	7,87	2,03	6,21	—
29	41,1	1,52	0,38	0,51	5,21	0,69	0,25	0,63	3,43	12,62	8,7	8,31	4,31	8,4	2,4

Parmi les quatre produits non contestés figurant dans le Tableau IV, seul le No 14 n'a pas été contesté quoique l'absorbtion d'iode totale n'atteigne pas 45 mg.; elle en est cependant très voisine. A remarquer aussi que, entre les sommes 1—5 (29,2) et 6—8+Bi (14,07), l'écart est sensible. Les autres Kirschs répondent à toutes les données indiquées dans ce travail.

Les produits contestés se signalent par une absorption d'iode insuffisante et par une disproportion très nette entre les sommes 1—5 et 6—8+Bi qui est nettement déficitaire pour la seconde. Dans aucun des produits en question, la teneur en alcool méthylique n'atteint le chiffre limite de 6 Vol.

Nous constatons, par les résultats obtenus, que les Kirschs-coupage n'ont pas même droit à cette appellation. En effet: la moitié des éléments composant le bouquet n'est pas atteinte.

Il nous parait utile de faire figurer à cette place quelques analyses de comparaison, en nous bornant à n'introduire dans le Tableau V que les diverses sommes dont il a été question dans ce travail. La concordance est satisfaisante.

Tableau V

Nos	Somme 1—8+Bi	Somme 1—5	Somme 6—8+Bi	Indice Bonifazi 4+5+Bi	Extract. directe
30	70,62	27,65	42,97	52,2	66
30	69,66	27,29	43,37	49,1	62
31	85,03	37,09	47,94	60,0	75
31	79,72	34,03	45,69	56,3	80
32	61,0	25,38	35,62	52,3	62
32	61,83	25,04	36,79	48,9	61
33	59,07	24,63	34,44	46,7	—
33	60,68	30,34	30,34	43,5	50

Nous avons voulu aussi nous rendre compte de l'influence d'une saponification préalable des tractions et d'un iodage subséquent de celles-ci après extraction au chloroforme et d'en comparer les résultats avec la méthode d'extraction directe. Le Tableau ci-dessous montre qu'elle est sans influence et que les résultats concordent, pour les sommes au moins, d'une manière étonnante. Voici ces résultats:

Fractions	1 Avant saponification	2 Après saponification
1	3,42	5,72
2	1,52	1,52
3	4,19	6,73
4	15,75	13,1
5	0,89	0,76
6	0,63	0,13
7	0,13	0,25
8+Bi	4,57	3,43
Somme 1—8+Bi	31,0	31,64
» 1—5	25,77	27,83
» 6—8+Bi	5,33	3,81

La méthode de distillation fractionnée, telle que nous l'avions décrite autrefois, peut donc être facilement combinée avec celle de Mohler et Hämmerle et lui ajouter des renseignement très utiles.

Au cours de ce travail il nous est venu l'idée de rassembler, après la détermination de l'indice d'iode, toutes les fractions chloroformiques. Ces fractions sont réunies quantitativement dans une grande boule à décantation par rinçage à l'alcool et au chloroforme de tous les petits erlenmeyers ayant servi à la détermination de l'indice. Après avoir ajouté 5 cc. de thiosulfate 0,1 n, agite vigoureusement. Ajoute ensuite de la solution saturée de chlorure de sodium et une quantité suffisante d'eau pour que les deux phases se séparent parfaitement bien. Le chloroforme filtré, est recueilli et distillé à un petit volume. Le reste est versé, en rinçant plusieurs fois le ballon, sur un verre de montre taré de 10 et évaporé à sec au B-M. Ajoute, à 3 ou 4 reprises, quelques cm^3 de chloroforme et évapore chaque fois à sec. Laisse ensuite 30 minutes au B-M bouillant. Le but est atteint lorsque le résidu est parfaitement inodore. Laisse refroidir dans l'exsiccateur et pèse. Pour s'assurer cependant que le poids est définitif, le verre de montre est replacé sur le B-M; le résidu est redissous dans le $CHCl_3$, évapore à nouveau, sèche, refroidit et pèse. Ce poids ne doit différer du précédent que de 1 à 2 dixièmes de milligrammes.

Poussant plus loin l'examen de ce résidu, nous l'avons repris par le $CHCl_3$ et passé dans un petit ballon taré. Si l'opération est bien conduite, après séchage, le poids pesé correspond à celui obtenu plus haut. Ce résidu est alors soumis à une saponification. A cet effet on l'additionne de 10 cc. de solution alcoolique de potasse 0,01 n, surmonte le ballon d'un tube déflegmateur et maintient l'ébullition pendant 2 heures au B-M. Un témoin est établi parallèlement. Le tirage en retour se fait avec de l'acide centième normal. La micro-burette est de rigueur. Les résultats, calculés en mg. de KOH pour un gramme de substance, sont consignés dans le Tableau VI. Dans ce même Tableau nous avons introduit aussi les résidus dont il a été question plus haut.

Tableau VI

Nos	Résidu mg / 100 cm³	Centimètres cubes KOH 0,01 n	Indice de saponification
	Kirschs authentiques		
1. Kirsch 3a	10,2	3,36	184
2. « 4a	12,1	3,67	170
3. « 6a	17,7	5,59	177
4. « 8a	11,5	3,64	177
5. « 9a	15,2	4,80	177
	Kirschs du commerce non contestés		
6. Kirsch 11	11,1	3,81	193
7. « 12	15,4	4,95	180
8. « 13	25,6	7,76	170
9. « 14	19,8	4,98	141
	Kirschs contestés		
10. Kirsch 15	8,0	2,44	170
11. « 16	8,0	3,31	231
12. « 17	7,2	3,9	304
13. « 18	7,0	2,68	214
14. « 19	6,5	—	—
15. « 21	5,2	2,75	296
	Kirschs coupages		
16. Kirsch 27	11,4	2,45	120
17. « 28	21,6	5,27	137

La première partie du Tableau comporte les résultats de quelques-uns seulement de nos Kirschs authentiques. Pour les autres, la matière première faisait défaut au moment où nous avons commencé ces essais.

Nous constatons que le poids du résidu varie de 10,2 à 17,7. Quant à l'indice de saponification, il semble au premier abord se maintenir dans des limites assez étroites. Dans le cas qui nous occupe, l'indice va de 170 à 184.

La deuxième partie du Tableau concerne les résultats recueillis pour les Kirschs non contestés du commerce. A l'exception du No 9, pour lequel nous avions déjà fait des réserves, (voir p. 180), l'indice reste dans les limites précitées, de même que le résidu.

Les Kirschs contestés qui font suite présentent déjà des fluctuations plus grandes pour ce qui concerne les indices de saponifications, et spécialement les Nos 13 et 15 avec des indices de 304 et 296. Tous les résidus sont inférieurs à ceux qui ont été dosés dans les produits de bon aloi.

Les Kirschs coupage ne figurent qu'en deux exemplaires dans le Tableau ci-dessous. Nous avons vu du reste que cette appellation était contestable. Pour des résidus relativement élevés, si on les compare aux produits précédents, leur indice est beaucoup plus faible.

Sans insister davantage sur ces deux nouvelles bases d'appréciations, il nous a paru intéressant de les signaler. Il est aussi permis de concevoir une extraction directe de 100 cc. d'eau-de-vie par le chloroforme et d'opérer ces divers essais sur le résidu obtenu. Ainsi, l'indice de saponification pourrait se faire sur le résidu iodé et non iodé. La teneur en iode du résidu iodé après sa saponification, pourrait également être recherchée. Nous ne faisons qu'esquisser ici les bases d'un travail possible.

Nous sommes arrivé à la fin de ce mémoire.

Résumé

Les conclusions qu'on en peut tirer sont les suivantes:

1⁰ La méthode de distillation fractionnée telle que nous l'avions préconisée[1]) reste utile et conduit à des constatations intéressantes.

2⁰ La méthode de distillation fractionnée préconisée par Mohler et Hämmerle permet à coup sûr de faire une discrimination certaine entre les Kirschs authentiques et ceux qui ne le sont pas par le iodage des extractions chloroformiques de huit fractions et en admettant comme justifié un minimum de 45 mg d'absorption par litre d'eau-de-vie à 45 Vol.⁰/₀ pour les produits non falsifiés.

3⁰ Le mode opératoire étant strictement observé, on constate une concordance suffisante entre les essais parallèles, les fractions ayant été ou non saponifiées, ce qui donne toute confiance en la méthode.

4⁰ En reprenant les fractions chloroformiques, en en dosant le résidu, qui à son tour est soumis à une saponification, on complète les renseignements obtenus précédemment.

Zusammenfassung

Die vorstehende Arbeit kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die Methode der fraktionierten Destillation, die wir seinerzeit empfohlen haben, ist zweckmässig und führt zu interessanten Feststellungen.

2. Die Methode der fraktionierten Destillation, wie sie von Mohler und Hämmerle empfohlen wird, erlaubt aus dem Jodverbrauch der Chloroformauszüge von 8 Fraktionen eine sichere Unterscheidung von echten Kirschwässern und solchen, die diese Bezeichnung nicht tragen dürfen, von der Annahme ausgehend, dass bei echten Kirschwässern der Jodverbrauch in der Regel nicht unter 45 mg Jod / l Kirsch von 45 Vol ⁰/₀ liegt.

3. Bei genauer Befolgung der Methode wurde in Parallelversuchen mit oder ohne Verseifung der erhaltenen Fraktionen eine genügende Uebereinstimmung der Werte erhalten, was für die Zuverlässigkeit der Methode spricht.

4. Man kann die Ergebnisse vervollständigen, indem man die Chloroformauszüge sammelt, abdestilliert und im Rückstand die Verseifungszahl bestimmt.

Littérature

[1]) G. Bonifazi, Trav. Chim. Alim. 22, 1931, 21.

[2]) H. Mohler et W. Hämmerle, Trav. Chim. Alim. 30, 1939, 284. Unterscheidung des Kirschwassers von seinen Verfälschungen.

[3]) von Fellenberg, Trav. Chim. Alim. 32, 1941, 13. Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung und Charakterisierung der ätherischen Öle in Spirituosen unter Vergleichung mit der Jodaddition im Chloroformextrakt nach Mohler und Hämmerle.

[4]) G. Bonifazi et L. Benvegnin, Trav. Chim. Alim. 20, 1929, 88.