

## CHAPITRE XIII

### COMPOSITION DES RHUMS

Outre l'alcool éthylique, les eaux-de-vie renferment des produits secondaires généralement désignés sous le nom d'*impuretés*. Si ce terme est approprié quand il s'agit d'alcools d'industrie, qui sont réellement souillés par les substances étrangères qu'ils renferment, il n'en est plus de même dans le cas des alcools de bouche, où les produits secondaires forment le bouquet et déterminent la qualité des eaux-de-vie. L'expression de *non-alcool*, adoptée par le 5<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée, serait plus adéquate, mais l'usage du premier terme a prévalu, du moins en France.

Les impuretés appartiennent à des fonctions chimiques très diverses : alcools, acides, aldéhydes, bases, hydrocarbures, etc. Leur nature et leurs proportions, même pour un spiritueux donné, tel le rhum, sont sujettes à d'importantes variations, d'où la grande diversité des bouquets.

Pour caractériser une eau-de-vie au point de vue chimique, il importerait d'effectuer la détermination qualitative et quantitative du non-alcool. Mais c'est là une opération délicate et complexe, pouvant être exécutée seulement par un chimiste averti, disposant d'un laboratoire bien monté. C'est aussi une opération longue, exigeant la mise en œuvre d'une grande quantité du liquide à examiner, ce qui est peu compatible avec les exigences du commerce, lequel ne peut attendre longtemps les résultats de l'analyse et ne fournit au chimiste que des échantillons d'importance réduite.

Aussi, dans la pratique courante, se contente-t-on de doser les impuretés par groupes, d'après leurs fonctions chimiques. On désigne sous le nom de *coefficient d'impuretés* ou *coefficient non alcool*, encore appelé *coefficient Lusson-Girard* dans certains pays étrangers, la somme des impuretés volatiles : acides, aldéhydes, esters, alcools supérieurs et furfurool, exprimés en milligrammes par 100 cc. d'alcool absolu contenu dans l'eau-de-vie analysée, ou en grammes par hectolitre d'alcool absolu. Suivant la Convention internationale pour l'unification de la présentation des résultats d'analyses, arrêtée par les Conférences internationales des 27 juin 1910 et 13 mai 1929 (1), les acides sont évalués en acide acétique, les aldéhydes en aldéhyde acétique, les esters en acétate d'éthyle et les alcools supérieurs en alcool isobutylique ou alcool amylique, mais en indiquant lequel des deux. On comprend aussi parfois dans le coefficient non-alcool : les bases organiques (évaluées en ammoniacque), l'alcool méthylique et fréquemment, au lieu des seuls acides volatils, les acides totaux.

En outre, on effectue habituellement la détermination de l'extrait sec, exprimé en grammes par litre d'eau-de-vie, et parfois celle des cendres et de la coloration.

#### Alcool éthylique

L'alcool éthylique, alcool ordinaire ou *ethanol*, de formule  $C_2H_5-OH$ , est un liquide incolore et très fluide, d'odeur spiritueuse et de saveur brûlante. Il a comme densité à 15° 0.793634 et à 20° 0.78933, l'eau à 4° étant prise comme

(1) Ann. Falsif. XXIV, 69, 1931.



unité (chiffres adoptés à la Conférence internationale de Chimie appliquée tenue à Paris le 13 juin 1929 (1). Il bout à 78° 3 C sous la pression de 760 mm, et se solidifie à — 117° C environ. Sa tension de vapeur est de 44 mm à 20°.

L'alcool éthylique est légèrement hygroscopique. Il est miscible à l'eau en toutes proportions. Le mélange est accompagné d'un dégagement de chaleur qui dilate la liqueur et, après retour à la température primitive, d'une contraction du volume, ce qui indique la formation d'un hydrate. L'importance de cette contraction dépend des quantités relatives d'eau et d'alcool. Elle est maxima (3.7 %), lorsqu'on mélange 52 volumes d'alcool à 48 volumes d'eau. Outre ce dernier hydrate, qui renferme 3 molécules d'eau pour 1 molécule d'alcool, CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O, on a signalé l'existence de 2 autres hydrates d'alcool, l'un à 2 molécules d'eau ; CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH + 2H<sub>2</sub>O et l'autre à 6 molécules d'eau ; CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH + 6 H<sub>2</sub>O (Varenne et Godefroy) (2).

L'alcool éthylique forme avec l'eau un mélange à point d'ébullition constant (mélange azéotropique), lorsque sa proportion atteint 97.2 % en volume (ou 95.57 % en poids) à 20° C. Il constitue des mélanges analogues avec la benzine et les autres solvants organiques.

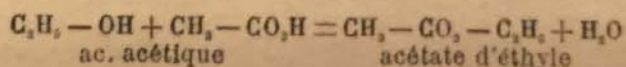
L'alcool agit comme dissolvant sur de nombreuses substances organiques : esters, huiles essentielles, résines, acides gras, etc. Les corps gras neutres, à l'exception de l'huile de ricin et de l'huile de croton, y sont par contre peu solubles.

A haute température, l'alcool est brûlé complètement par l'oxygène libre, avec une flamme bleuâtre, peu éclairante ; il y a production d'eau et de gaz carbonique. Une molécule (46 gr.) dégage en brûlant 325 calories.

A une température plus basse, l'oxygène libre agit sur l'alcool, mais seulement dans des conditions spéciales (en présence de platine, par exemple, ou de certains ferments), en donnant d'abord naissance à l'aldéhyde acétique, par simple perte d'hydrogène, puis à l'acide acétique par addition ultérieure d'oxygène. Les composés oxydants agissent d'une façon analogue.

L'alcool réagit lentement avec les aldéhydes pour donner des *acétals*.

En présence des acides, il donne naissance à des *éthers-sels*, avec élimination d'eau :



Les éthers-sels dérivant des acides hydrogénés sont appelés parfois *éthers simples* et ceux correspondant aux acides oxygénés, *éthers composés*. D'autres auteurs (Gerhardt) dénomment *éthers simples* les éthers-oxydes, formés par l'union de 2 molécules alcooliques (on applique plus spécialement à ceux-ci le terme *ether*), *éthers composés*, les étherssels, qu'ils dérivent d'acides oxygénés ou hydrogénés. Aussi, les expressions d'éthers simples et d'éthers composés, qui prêtent à confusion, sont abandonnées aujourd'hui. Les Congrès de nomenclature, pour dénommer brièvement les éthers-sels, ont repris le mot *ester*, proposé il y a longtemps par Gmelin.

Les acides monobasiques donnent naissance à des esters neutres et les acides polybasiques à des esters neutres ou à des esters acides, suivant le nombre de radicaux éthyle (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) qui se substituent à l'hydrogène métallique de l'acide.

La proportion d'alcool éthylique que l'on rencontre dans les rhums est assez variable. Les produits expédiés des colonies anglaises dosent habituellement 78 à 81 % d'alcool et ceux des colonies françaises 60 à 65 %. Le titre alcoolique des rhums de consommation est d'ordinaire compris entre 40 et 50° G.L. Exceptionnellement, il peut s'élever à 55° (Antilles françaises) ou s'abaisser à 35°.

(1) Par suite des difficultés éprouvées dans la déshydratation de l'alcool absolu, les auteurs donnent des chiffres un peu différents pour la densité de l'alcool. Winkler indique les valeurs suivantes : 0.80629 à 0° ; 0.79737 à 10° ; 0.78963 à 15° ; 0.78237 à 20°, l'eau à 4° étant prise comme unité et les pesées ramenées au vide. Les valeurs correspondantes trouvées par Mendelejeff sont : 0.80625, 0.79288, 0.78367 et 0.78945 respectivement. Osborne, McKelvey et Bearce ont obtenu comme moyenne de densité de 15 échantillons de l'alcool le plus pur qu'ils ont pu préparer : 0.78506 à 25°, l'eau à 4° étant prise comme unité.

(2) C. R. OXXXVII, 993, 1903.



## Alcools supérieurs

Les alcools supérieurs sont encore désignés, plus particulièrement dans les pays étrangers, sous le nom d'huile de fusel (*fusel oil*, *fuselol*). Ce terme prête à confusion, car il s'applique aussi commercialement aux produits de queue de la distillation, qui renferment, en outre des homologues supérieurs de l'alcool éthylique, des corps à point d'ébullition élevé appartenant à diverses fonctions chimiques (acides, esters, hydrocarbures, etc). Il sert également à désigner l'alcool amylique.

Les méthodes de dosage des alcools supérieurs laissent beaucoup à désirer. Non seulement les résultats obtenus peuvent être très éloignés de la réalité, mais encore ils varient de plus du simple au double suivant le procédé utilisé (Cf. chap. XV). Les données relevées dans les publications techniques en ce qui concerne ces impuretés n'ont donc qu'une valeur très relative et ne sont comparables qu'autant que l'on a employé le même mode de détermination.

### Teneur en alcools supérieurs.

La quantité d'alcools supérieurs que l'on rencontre dans les rhums est généralement comprise entre 100 et 300 gr. par hectolitre d'alcool pur. Toutefois elle peut s'abaisser notablement au-dessous de 100 dans certains produits très légers et dépasser 600 pour les eaux-de-vie vieilles en fût. La proportion des alcools supérieurs par rapport aux autres impuretés, et notamment la valeur du rapport *Alc. supérieurs* : *Esters*, subit également des variations importantes.

Ces variations sont en relation avec les conditions qui ont présidé à la fabrication du rhum : composition du moût, type de fermentation, mode de distillation, vieillissement

Les valeurs maxima, pour les eaux-de-vie jeunes, ont été relevées dans le cas de rhums de sirop de batterie, provenant de moûts additionnés d'une forte quantité de vinasse, sans sulfate d'ammoniaque, et ayant été l'objet d'une fermentation assez longue (4 - 5 jours). Nous avons trouvé dans des spiritueux de ce type des taux d'alcools supérieurs de 330 - 400 gr., avec 25 - 36 gr. seulement d'esters (rapport *Alc. supérieurs* : *Esters* (11 à 16). Lorsque la fermentation du moût de vesou, aidée par l'adjonction de sulfate d'Am, est plus rapide, la quantité des alcools supérieurs diminue (100 à 200 gr. généralement), ainsi que la valeur du rapport *Alc. supérieurs* : *Esters* (1.2 à 4). C'est ce dernier équilibre que l'on observe habituellement dans des rhums de jus de canne de la Guadeloupe, tandis que les « grappes blanches » produites actuellement à la Martinique se rapprochent davantage des rhums de sirop.

Exceptionnellement, lorsque le jus de canne, non additionné de sels nutritifs, subit une fermentation d'assez longue durée par voie spontanée, le chiffre des alcools supérieurs peut-être inférieur à 100 et la valeur du rapport *Alc. supérieurs* : *Esters* plus petite que l'unité (certains rhums de Madagascar et de la Guyane française). Dans le cas des rhums légers, à faible coefficient d'impuretés, le taux des alcools supérieurs descend aussi fréquemment au-dessous de 100, mais le rapport *Alc. supérieurs* : *Esters* demeure alors plus grand que 1.

Des variations analogues s'observent pour les rhums de mélasse. Lorsque les fermentations sont rapides et relativement pures, le taux des alcools supérieurs est généralement compris entre 100 et 200, et le rapport *Alc. supérieurs* : *Esters* supérieur à l'unité (Rhums Guadeloupe, Martinique type 1927, Réunion, Demerara, Cuba, etc) Exceptionnellement, le chiffre des alcools supérieurs peut être inférieur à 100 et descendre à 65 - 70.

Dans les rhums obtenus à partir de moûts de mélasse composés avec de fortes quantités de vinasse et soumis à une fermentation de longue durée, la quantité des alcools supérieurs est relativement faible et le quotient *Alc. supérieurs* : *Esters* peut être très inférieur à l'unité. Les chimistes français qui ont examiné les rhums grand arôme de la Jamaïque et de la Martinique (type Gallion) indiquent des teneurs très faibles, de 20 à 50 gr. environ d'alcools supérieurs et des quotients *Alc. supérieurs* : *Esters* de 0.03 à 0.15. Les chimistes étrangers ont trouvé par contre des chiffres plus élevés : Collingwood Williams par exemple, utilisant la méthode Allen-Marquardt, a dosé dans les *German rhums* de la



Jamaïque 80 à 144 gr. d'alcools supérieurs par hl. d'alcool à 100°, tandis que Strunk, employant la méthode Röse, a trouvé pour 2 échantillons de ce rhum, 238 et 302 gr. (exprimés en alcool amylique). Si, comme l'a montré Von Fellenberg, les homologues supérieurs des rhums Jamaïque sont constitués principalement par de l'alcool butylique normal, ils échappent en grande partie à la réaction colorimétrique sur laquelle est basée la méthode d'analyse française, et les chiffres trouvés par les chimistes qui ont utilisé cette dernière sont donc notablement inférieurs à la réalité. Il reste cependant que les rhums grand arôme possèdent un quotient *Alc. supérieurs : Esters* beaucoup plus petit que 1, le taux des esters de ces spiritueux étant habituellement compris entre 350 et 800 gr.

Entre les *grand arôme* et les rhums de mélasse ordinaire à rapport *Alc. supérieurs : Esters* plus grand que 1, on trouve comme intermédiaires les rhums moyennement corsés, obtenus par fermentation spontanée de plus ou moins longue durée. Le taux des alcools supérieurs est d'ordinaire compris entre 100 et 150, et le quotient *Alc. supérieurs : Esters* légèrement inférieur à l'unité. Ce type, très courant autrefois aux Antilles françaises, se rencontre encore assez fréquemment à la Martinique et aux îles Comores. Certains rhums *common clean* de la Jamaïque y appartiennent aussi, mais pour ceux-ci le rapport *Alc. supérieurs : Esters* est généralement plus faible. Le fait, signalé par Rocques en 1906, que les eaux-de-vie de vin riches en esters étaient pauvres en alcools supérieurs et réciproquement, s'observe également d'une façon générale dans le cas des rhums, bien qu'il existe d'assez nombreuses exceptions à cette règle.

Signalons à titre comparatif que les eaux-de-vie de vin des Charentes et de l'Armagnac ont un taux d'alcools supérieurs compris habituellement entre 125 et 300 (150 - 200 en moyenne) et un rapport *Alc. supérieurs : Esters* presque toujours supérieur à l'unité (1.2 à 3). Il en est à peu près de même pour celles de cidre et de poiré, en ce qui concerne la quantité des homologues supérieurs. Mais ici le rapport est d'ordinaire inférieur à l'unité, du moins pour les eaux-de-vie de cidre véritables, celles provenant de la fermentation rapide des jus de pommes (*apple brandies* des Etats-Unis) ayant presque toujours un quotient *Alc. supérieurs : Esters* plus petit que 1. Dans les eaux-de-vie de marc, les alcools supérieurs peuvent atteindre un chiffre très élevé (jusqu'à 350 - 400 gr. par hl d'alcool à 100°) et ne descendent guère au-dessous de 150 gr. ; le rapport *Alc. supérieurs : Esters* est tantôt supérieur, tantôt inférieur à l'unité. Ce rapport est presque toujours inférieur à 1 dans les kirschs, qui contiennent beaucoup d'esters (150 à 800 et plus).

Au cours du vieillissement en fût, la teneur relative en alcools supérieurs augmente sensiblement, par suite de la concentration. Ainsi, nous avons trouvé 606 gr. d'alcools supérieurs dans un rhum de vesou de la Martinique âgé de 8 ans et dont le titre alcoolique avait été abaissé à 48° 2 ; Valaer, 666 gr. dans un rhum de mélasse de la Nouvelle-Angleterre, conservé 19 ans en fût (degré alcoolique 67° 6) ; Lusson, 612 gr. dans une eau-de-vie de vin très ancienne. Le rapport *Alc. supérieurs : Esters* augmente ou diminue, suivant les cas, pendant le vieillissement.

### Principaux alcools supérieurs.

Les homologues de l'alcool éthylique dont on a signalé la présence dans les spiritueux sont les suivants :

*Alcools propyliques*,  $C_3H_7OH$ . — Il existe deux isomères : l'alcool propylique normal et l'alcool isopropylique. Le premier, ou *propanol-1*,  $CH_3CH_2CH_2OH$ , est un liquide d'odeur agréable, rappelant celle de l'alcool éthylique, ayant comme densité 0.804 à 20° et comme point d'ébullition 97° 4. Par oxydation, il donne de l'acide propionique. On le rencontre dans un grand nombre de liquides alcooliques, principalement dans les huiles de fusel des alcools industriels (d'où on le retire par distillation fractionnée) et dans les diverses eaux-de-vie (marc de raisin, cognac, kirsch, etc.).

L'alcool *isopropylique* ou *propanol - 2*,  $CH_3CHOHCH_3$ , est un liquide incolore, à odeur spiritueuse, qui bout à 82° et a comme densité 0.785 à 20°. Il



donne par oxydation de l'acétone. Flanzky et Banos (1), en opérant par distillation fractionnée, l'ont rencontré dans les huiles provenant de la rectification des eaux-de-vie de vin, dans la proportion de 20 gr. par litre de fusel. Par contre, Metra, Lesage et Descatoire (2), qui l'ont recherché en opérant par oxydation la transformation de l'alcool en acétone et en caractérisant ce dernier corps par une réaction colorée spécifique (réaction d'Imbert modifiée), n'ont pu trouver l'alcool isopropylique dans les divers spiritueux qu'ils ont examinés (alcools de betterave et de mélasse, eaux-de-vie de vin, de marc, de cassis).

*Alcools butyliques*,  $C_4H_9OH$ . — Les plus importantes des quatre isomères de cet alcool sont l'alcool butylique normal et l'alcool isobutylique.

L'alcool butylique *normal* ou *butanol-1*,  $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ , est un liquide réfringent, à odeur irritante, ressemblant à celle de l'alcool amylique, mais un peu plus vineuse. Il bout à  $118^\circ$  et a comme densité 0.810 à  $20^\circ$ . Il donne par oxydation de l'acide butyrique normal.

L'alcool *isobutylique*, *isopropylcarbinol* ou *méthyl-2 propanol-1*, appelé encore alcool *butylique de fermentation*,  $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ , est un liquide incolore, possédant une odeur irritante, analogue à celle de l'alcool normal, bouillant à  $108^\circ$  et ayant une densité de 0.805 à  $17^\circ$ . Il donne par oxydation de l'acide isobutyrique.

Ces alcools se rencontrent en proportions plus ou moins élevées dans les fusels de la plupart des eaux-de-vie et alcools industriels. C'est ordinairement l'alcool isobutylique qui prédomine. L'alcool normal ne se trouve qu'exceptionnellement dans les flegmes industriels (pommes de terre, maïs, etc.) obtenus par fermentation pure. Il en est de même pour certaines eaux-de-vie (cognacs), tandis que dans d'autres (kirsch, rhums), il peut exister en plus fortes proportions que l'alcool isobutylique. Sa présence paraît liée à l'intervention de microbes au cours de la fermentation, ce qui explique qu'il était plus abondant autrefois qu'aujourd'hui, où les fermentations pures tendent à se généraliser.

*Alcools amyliques*,  $C_5H_{11}OH$ . — Les plus importants des huit isomères possibles sont l'alcool primaire normal, l'alcool isoamylique et l'alcool amylique secondaire normal, qui accompagnent l'alcool éthylique dans la plupart des fermentations où celui-ci prend naissance.

L'alcool amylique *primaire normal* ou *pentanol-1*,  $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$ , bout à  $137.5^\circ$  et possède une densité de 0.817 à  $20^\circ$ . Il donne par oxydation l'acide valérique.

L'alcool *isoamylique* ou *amylique de fermentation* est un mélange, en proportions variables, de deux isomères physiques : l'un déviant à gauche la lumière polarisée, l'alcool *isoamylique actif*, butylcarbinol secondaire ou méthyl-2 butanol-1,  $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2OH$  ; l'autre ne possédant pas le pouvoir rotatoire l'alcool *isoamylique inactif*, *isobutylcarbinol* ou *méthyl-3 butanol-1*,  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$ , ce dernier en plus fortes proportions (4/5 en moyenne). L'alcool isoamylique bout à  $131^\circ$  et a une densité de 0.812 à  $20^\circ$ . Il donne par oxydation de l'acide isovalérique ou valérianique ordinaire.

L'alcool amylique *secondaire normal* ou *méthylpropylcarbinol (pentanol-2)*,  $CH_3(CH_2)_2.CHOH.CH_3$ , bout à  $148.5^\circ$  et a comme densité 0.822 à  $20^\circ$ .

L'alcool amylique brut que l'on rencontre dans les liquides alcooliques est formé pour la plus grande partie par de l'alcool isoamylique inactif. On y trouve en outre de l'alcool amylique actif, de l'alcool amylique primaire normal et des traces de méthylpropylcarbinol. C'est un liquide de consistance huileuse, à odeur forte et suffocante caractéristique, à saveur brûlante, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, facilement entraînable par la vapeur d'eau.

L'alcool amylique constitue l'élément dominant du fusel des alcools d'industrie (pommes de terre, betterave, blé, maïs) et de nombreuses eaux-de-vie :

(1) C. R. CCVI, 218, 1938.

(2) C. R. CCVI, 1026, 1938.



kirsch (8/10 des alcools supérieurs, d'après Windisch), eaux-de-vie de vin (Morin), etc...

*Alcools hexyliques*,  $C_6H_{13}OH$ . — L'alcool hexylique normal ou *caproïque* (*hexanol-1*),  $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$ , est un liquide incolore huileux, d'odeur agréable et aromatique, bouillant à  $157^\circ$ , ayant pour densité 0.819 (à  $20^\circ$ ). Par oxydation, il se transforme en acide caproïque.

Découvert par Faget (1) dans les résidus de la distillation des eaux-de-vie de marc, l'alcool hexylique normal a été retrouvé dans diverses huiles de fusel, mais en faibles proportions. D'après Trost (2), l'alcool isohexylique constituerait, avec l'alcool amylique, l'élément dominant du fusel des cognacs.

*Alcools heptyliques*,  $C_7H_{15}OH$ . — L'alcool heptylique normal ou *œnanthylique*,  $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ , est un liquide huileux, incolore à odeur très pénétrante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Point d'ébullition  $175^\circ$ : densité 0.819 (à  $23^\circ$ ). Il donne par oxydation de l'acide œnanthylique. Cet alcool a été trouvé notamment dans les eaux-de-vie de marc (Faget), de cognac (Ordonneau) (3), etc...

*Alcools octyliques*,  $C_8H_{17}OH$ . — L'alcool octylique secondaire ou *caprylique* (*octanol-2*),  $CH_3CHOH(CH_2)_5CH_3$ , est un liquide huileux, incolore doué d'une odeur aromatique forte et persistante, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Point d'ébullition  $179^\circ$ . Densité 0.823 à  $16^\circ$ . Il se rencontre dans les produits de distillation de l'huile de ricin avec la potasse.

*Alcools nonyliques*,  $C_9H_{19}OH$ . — L'alcool nonylique normal (*nonanol-1*),  $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$ , est un liquide incolore, d'odeur aromatique rappelant celle du citronellol, bouillant à  $213^\circ$  et ayant comme densité 0.841 (à  $0^\circ$ ). Il donne par oxydation l'acide pelargonique.

*Alcools decyliques*,  $C_{10}H_{21}OH$ . — L'alcool decylique normal ou *caprique* (*decanol-1*),  $CH_3(CH_2)_8CH_2OH$ , est un liquide épais, très réfringent, de saveur douceâtre, désagréable, bouillant à  $231^\circ$  et ayant comme densité 0.830 (à  $0^\circ$ ). Il donne par oxydation de l'acide caprique.

### Alcools supérieurs du rhum.

Les auteurs qui se sont occupés de la question sont arrivés à des conclusions assez divergentes en ce qui concerne l'identité des alcools supérieurs des rhums.

Kreis (4) ayant observé que le taux des alcools supérieurs dosés dans le rhum de la Jamaïque par la méthode colorimétrique de Komarowsky était notablement inférieur à celui fourni par la méthode volumétrique de Röse, a conclu que ce spiritueux, contrairement aux rhums d'autre origine, était particulièrement riche en alcool propylique.

Von Fellenberg a trouvé au contraire que les alcools supérieurs du rhum Jamaïque étaient constitués essentiellement par de l'alcool butylique normal. Dans un rhum d'authenticité certaine, il commença par éliminer les substances étrangères (aldéhydes, terpènes, esters), susceptibles de fausser le dosage des alcools supérieurs, puis il effectua la détermination de ces derniers au moyen de la méthode de Röse et de celle de Komarowsky parallèlement. Il trouva ainsi par la première méthode  $2\text{‰}$  et par la seconde  $0.25\text{‰}$  d'alcools supérieurs, exprimés en alcool amylique.

L'Auteur a ensuite calculé, en se basant sur les augmentations de volume du chloroforme dans le tube de Röse (déterminées pour certains alcools supérieurs par Sell) et sur les intensités de coloration (observées par lui-même pour les mêmes alcools), quelles quantités des différents homologues de l'alcool éthylique représentaient les taux de  $2\text{‰}$  et  $0.25\text{‰}$  d'alcool amylique ci-dessus. Il a obtenu les résultats suivants :

(1) C. R. XXXV, I, 730, 1853.

(2) Annali Chim. Appl. XXV, 660, 1933.

(3) C. R. CIL, 217, 1886.

(4) Chem. Ztg. XXIV, 470, 1910.



	Méthode Röse	Méthode Komarowsky
Alcool propylique normal .....	6.06 ‰	2.74 ‰
— isopropylique .....	15.38 —	4.12 —
— butylique normal .....	3.51 —	3.76 —
— isobutylique .....	4.00 —	0.086
— amylique .....	2.00 —	0.256—

Les chiffres ne sont comparables que pour l'alcool butylique normal. Dans tous les autres cas, les quantités données par la méthode colorimétrique sont très inférieures à celles de la méthode volumétrique. Il s'ensuit que les alcools supérieurs du rhum Jamaïque sont formés principalement par de l'alcool butylique normal. Comme il existe cependant une légère différence entre le taux d'après Röse (3.51) et celui d'après Komarowsky (3.76), il reste possible que l'alcool butylique normal soit accompagné d'une petite quantité d'alcool propylique normal. Par contre, il n'y a pas d'alcool isobutylique ni amylique, même dans la proportion de 1 % de l'alcool butylique normal. Fellenberg a pu par ailleurs vérifier que la coloration obtenue avec le rhum examiné correspondait exactement à celle fournie par une solution d'alcool butylique normal. L'alcool propylique donnait également une teinte comparable.

Le Dr. Strunck a appliqué la même procédure à l'examen de 2 rhums Jamaïque authentiques et de 8 échantillons de rhum d'origine indéterminée provenant des stocks de guerre allemands. Il a trouvé les chiffres suivants :

	Alc. supérieurs en vol. % d'alcool à 100°		
	Méthode Röse en alc. amylique	Méthode Röse en alc. n-butylique	Méthode Komarowsky en alc. n-butylique
Rhum 1878 . . . . .	0.299	0.524	0.464
— 1881 . . . . .	0.313	0.549	0.554
— 1881-83 . . . . .	0.177	0.310	0.329
— 1888 . . . . .	0.269	0.472	0.444
— 1895 I. . . . .	0.223	0.391	0.471
— 1895 II . . . . .	0.140	0.245 (a)	0.115 (a)
— 1908 . . . . .	0.271	0.475	0.435
— 1910 . . . . .	0.082	0.144	0.153
— Jamaïque . . . . .	0.293	0.514	0.480
— Jamaïque . . . . .	0.373	0.654	0.607

Les chiffres fournis par la méthode Röse et par celle de Komarowsky-Fellenberg sont à peu près égaux, si on les exprime en alcool butylique normal, ce qui vient confirmer l'opinion de Von Fellenberg. Comme cependant la proportion d'alcool butylique normal déterminée par agitation avec le chloroforme est un peu plus forte pour certains échantillons que celle donnée par le procédé colorimétrique, il est possible que ces rhums contiennent des traces d'alcool amylique ou d'alcool isobutylique ou, plus vraisemblablement, de petites quantités d'alcool propylique.

L'échantillon 1895-II constitue cependant une exception remarquable : la teinte obtenue n'est pas comparable à celle de la solution-type d'alcool butylique normal, mais seulement à celle d'une solution d'alcool isobutylique. Les valeurs trouvées par la méthode de Röse et par celle de Komarowsky indiquent que ce rhum renferme une proportion élevée d'alcool isobutylique, qui peut être accompagnée des alcools amylique, butylique normal et propylique.

Quantin a étudié les alcools supérieurs en utilisant la méthode de la distillation fractionnée. Ayant eu à rectifier, pour le compte d'un importateur, 85 hl. de rhum Martinique à 54°, constitués par un mélange de rhums obtenus



par de petits producteurs (1), il effectua dans une colonne Savalle un fractionnement en 3 parties : goûts de tête (2.5 hl.), alcool de cœur (45 hl. à 93°) et goûts de queue. Les goûts de tête renfermaient la totalité de l'ester acétique, des aldéhydes et en général toutes les substances à point d'ébullition inférieur à 72° ; l'alcool de cœur, très pur, contenait seulement des traces d'esters. Des goûts de queue, l'auteur a extrait, par distillation fractionnée, les alcools suivants, dont les quantités (en gr.) ont été rapportées à l'hectolitre de rhum :

Alcool propylique normal .....	72.0
— butylique normal .....	51.0
— isobutylique .....	204.2
— amylique .....	223.6
— heptylique .....	9.0
	559.8 gr

Dans un autre rhum de la Martinique (probablement un rhum de mélasse), Quantin a trouvé, en gr. par hl. d'eau-de-vie (2) :

Alcool propylique normal .....	87.0
— butylique normal .....	248.5
— isobutylique .....	103.5
— amylique .....	101.4
— heptylique .....	6.6
	547.0

Ragunatha Rao a analysé les huiles de fusel provenant de la distillation des mélasses de canne dans l'Inde. Il a obtenu, pour 2 échantillons de fusel, la composition centésimale moyenne ci-après :

Eau .....	18.0 %
Alcool éthylique .....	8.0
— propylique normal .....	18.0
— isopropylique .....	0.5
— butylique normal .....	6.0
— isobutylique .....	5.5
— amylique normal .....	3.0
— isoamylique et amylique actif .....	41.0
Acides libres .....	0.1

En outre des alcools ci-dessus, Sikhibusan Dutt a trouvé, dans les fusel oils de même origine, de l'alcool hexylique et de l'alcool heptylique.

D'après Kumamoto, les fusels de mélasse de canne de Formose seraient surtout formés par des alcools amyliques. L'auteur donne la composition suivante :

Alcool propylique normal .....	1.8
— amylique actif .....	12.4
— isoamylique .....	50.7

En plus des alcools propylique, isobutylique, isoamylique et amylique actif, Swenarton a trouvé, dans le fusel brut provenant des mélasses fermentées, des alcools des séries hexylique, heptylique, octylique, nonylique et decylique, probablement l'alcool normal et les deux premiers termes de chaque série ayant la même structure isomérique que les alcools isoamylique et amylique actif. Il a constaté la présence de 3 alcools decyliques, dont l'un est sans doute un terpinéol. Dans les fractions à point d'ébullition plus élevé que celui de l'alcool decylique, il paraît exister de petites quantités de produits alcooliques à poids moléculaire encore plus fort.

Taira et Matsujima, au Japon, ont signalé la présence, dans les fractions des fusels de mélasse de canne à point d'ébullition élevé, de l'alcool heptylique

(1) Ces rhums ne peuvent être que des rhums de vesou, d'après ce que nous savons des conditions de production du rhum à la Martinique.

(2) A signaler que le taux d'alcools supérieurs déterminés par la méthode colorimétrique de Rocques s'élevait seulement à 152 gr.



secondaire,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHOH.CH}_3$  (*méthyl-n-amylcarbinol*), de l'alcool nonylique secondaire  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHOH.CH}_3$  (*méthyl-n-heptycarbinol*), de l'alcool phényléthylque,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{OH}$ , et d'un alcool sesquiterpénique, qu'ils ont dénommé *saccharol*.

Les divergences qui ressortent des études ci-dessus tiennent sans doute en partie aux difficultés inhérentes à l'identification et au dosage des alcools supérieurs, mais aussi et surtout aux variations de composition des rhums, imputables à la nature des matières premières mises en œuvre, aux micro-organismes intervenant dans la fermentation et au mode de distillation.

Des variations du même ordre existent d'ailleurs aussi dans le cas des autres eaux-de-vie. Claudon et Morin (1), par exemple, donnent la composition centésimale suivante des alcools supérieurs de 3 eaux-de-vie de la région des Charentes :

	A	B	C
Alcool propylique normal .....	11.9	12.1	23.3
— butylique normal .....	49.3	0	0
— isobutylique .....	4.5	2.9	9.0
— amylique .....	34.4	85.0	67.7

### Alcool méthylique

L'alcool méthylique ou *méthanol*,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , est un liquide incolore, mobile, d'une odeur spiritueuse agréable et étherée, ayant comme densité 0.814 à 0° (0.792 à 20°), bouillant à 65°. Il est miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions. Soumis à l'action des oxydants, il donne de l'aldéhyde méthylique, puis de l'acide formique. On l'obtient à l'état impur, sous le nom d'*esprit de bois* ou *méthylène*, par la distillation sèche du bois et comme produit secondaire dans la fabrication de l'acide acétique.

La question de la présence de l'alcool méthylique dans les eaux-de-vie a été l'objet de nombreuses controverses, en raison de l'importance qu'elle présente au point de vue chimico-légal. Dans de nombreux pays, en effet, on emploie le méthylène pour la dénaturation des alcools d'industrie. Les perfectionnements apportés aux procédés de rectification permettant de séparer les impuretés à odeur désagréable qui accompagnent l'alcool méthylique dans l'esprit de bois (acétone notamment), les fraudeurs peuvent être tentés, lorsque les impôts sur l'alcool de bouche atteignent un chiffre élevé, de régénérer l'alcool dénaturé pour en faire des coupages avec les eaux-de-vie. La séparation totale de l'alcool méthylique d'avec l'alcool éthylique ne peut être par contre obtenue que difficilement et par un travail très coûteux. Au cas où ce produit ne se rencontrerait pas normalement dans les eaux-de-vie naturelles, sa présence permettrait donc de conclure à l'emploi frauduleux d'alcool dénaturé et régénéré.

L'alcool méthylique, qui possède une odeur agréable et paraît susceptible d'exercer en petite quantité une action favorable sur le bouquet des spiritueux trop copieusement additionnés d'alcool d'industrie, a aussi été parfois ajouté intentionnellement aux eaux-de-vie de bouche, en raison de son prix moins élevé. C'est ainsi qu'à la fin de 1911, à Berlin, quelques dizaines de personnes moururent et plusieurs centaines furent très gravement malades, pour avoir bu de l'eau-de-vie formée de 4/5 d'alcool méthylique (procès Scharmach).

Dans une communication à l'Académie des Sciences de mars 1889, Marcano (2) avançait que le rhum se différenciait des autres eaux-de-vie par la présence de quantités notables d'alcool méthylique, les mauvais goûts de tête obtenus dans la distillation de l'alcool brut de canne étant, d'après lui, « formés presque exclusivement par l'alcool méthylique ». Il n'indique pas par quel procédé il a pu identifier le méthanol. Comme les méthodes en usage à cette époque se limitaient pour la plupart à rechercher les impuretés accompagnant l'alcool méthylique dans l'esprit de bois, il est probable, comme le fait remarquer Prinsen-Geerligs, que Marcano a été induit en erreur de ce fait.

(1) C. R. CIV, 1187, 1887 ; CV, 1019, 1887 ; CVI, 360, 1888.

(2) C. R. CVIII, 955, 1889.



Prinsen Geerligs, en 1897, examina au point de vue de leur teneur en alcool méthylique, diverses eaux-de-vie tropicales : alcool de riz, arak de Batavia, rhums de vesou, rhums de mélasse de la Jamaïque, de Cuba et de Malacca, en utilisant la méthode Riche et Bardy modifiée. Il fut amené à conclure qu'aucun des alcools étudiés ne renfermait de méthanol.

Trillat (1), en 1899, appliqua la méthode de dosage qui porte son nom à l'étude d'un grand nombre de liquides alcooliques : rhum, arak, kirsch, absinthe, eaux-de-vie de marc et de lies, cognacs, etc.. Il constata la présence d'alcool méthylique dans plusieurs échantillons commerciaux, vendus à bon marché, notamment dans les kirschs, les absinthes et les rhums. Mais, comme il ne put retrouver cet alcool dans des échantillons authentiques de cognacs et de rhums de la Jamaïque et de la Martinique, il conclut, suivant l'opinion généralement répandue à l'époque, que la présence d'alcool méthylique dans les eaux-de-vie bon marché était due à une addition frauduleuse d'alcool dénaturé. Par contre, il trouva qu'un certain nombre d'eaux-de-vie de marc authentiques contenaient du méthanol, dans une proportion évaluée à 0.25 % environ. « Le fait que les eaux-de-vie de marc ne contenaient pas toutes de l'alcool méthylique, écrivait-il, démontre que celui-ci ne s'y trouve pas nécessairement. Peut-être pourrait-on attribuer sa présence à une distillation défectueuse ».

Quantin, en 1900, confirma les conclusions de Trillat et de Geerligs en ce qui concerne les rhums authentiques. Tous les essais qu'il effectua pour caractériser, par la réaction de Trillat, l'alcool méthylique dans les goûts de tête provenant de la distillation industrielle d'un mélange de rhums de la Martinique, donnèrent des résultats absolument négatifs, après comme avant saponification des esters. L'auteur en conclut que le produit examiné ne renfermait ni aldéhyde méthylique, ni alcool méthylique, ni formiate de méthyle.

La même année, Wolff (2), au moyen de la méthode Trillat perfectionnée par lui, rencontrait le méthanol dans les eaux-de-vie de marc de raisin, les diverses eaux-de-vie de fruit (prunes, mirabelles, cerises, pommes) de provenance authentique et, même à l'état de traces, dans les cognacs. Par contre, les rhums, les eaux-de-vie de grains (whisky) et les alcools d'industrie examinés par l'auteur, ne contenaient pas d'alcool méthylique.

Depuis lors, de nombreux auteurs (Buchka (3), Bauer et Engler (4), Takahashi (5), Fellenberg, Reif, Valaer (6), Ionesco-Matiu et Popesco (7), etc.) ont confirmé la présence de l'alcool méthylique dans les liquides alcooliques les plus divers : eaux-de-vie de riz, de vin, de fruits, rhums, etc.

D'après Von Fellenberg (8), qui a utilisé pour le dosage du méthanol la méthode Denigès modifiée, le taux d'alcool méthylique atteint normalement 1 % au maximum de l'alcool éthylique total. Toutefois, dans les eaux-de-vie de marc de raisin et de fruits, il peut s'élever à 4 % et plus. Reif (9) a trouvé dans les eaux-de-vie de fruits et de marc de raisin des taux d'alcool méthylique variant de 0.6 à 1.8 % d'alcool absolu.

En ce qui concerne le cas spécial du rhum, Siber (cité par Von Lippman) (10), examinant, en 1921, 20 échantillons différents de goûts de tête obtenus aux Antilles, constata que dans 2 cas la présence du méthanol était douteuse, mais que dans les autres la proportion de cet alcool variait de 1 à 3.5 % : 2 échantillons contenaient de 1 à 2.5 %, 7 de 2.5 à 5 %, 5 de 5 à 7.5 % et 3 de 7.5 à 8.5 % d'alcool méthylique.

Les résultats contradictoires obtenus par les différents auteurs sont dus

- 
- (1) C. R. CXXVIII, 438, 1899.
  - (3) C. R. CXXXI, 1323, 1900.
  - (2) Chem. Ztg. XXXVI, 1309, 1912.
  - (4) Chem. Ztg. XXXVII, 328, 1913.
  - (5) Chem. Zent. 1904, 1476, ; 1909, II, 642.
  - (6) Ind. Eng. Chem. XXX, 339, 1939.
  - (7) J. Pharm. Chim. XXXII, 63, 1930.
  - (8) Mitt. Lebensm. Hyg. V, 172, 1914 - Bioch. Z. LXXXV, 45, 1918.
  - (9) Z. Unters. Lebensm. LIII, 168, 1927.
  - (10) Biochem. Z. CVI, 236, 1920.



principalement à l'imperfection des méthodes de recherche et de dosage de l'alcool méthylique, basées sur la formation préalable du méthanal par oxydation et sur la caractérisation de cette aldéhyde par voie colorimétrique, D'après Flanzky, qui s'est livré à une étude systématique de ces méthodes, la transformation de l'alcool méthylique en aldéhyde méthylique ne se produirait jamais avec un rendement total, ni même constant. Les méthodes colorimétriques ne permettraient d'apprécier finalement qu'une quantité d'alcool méthylique représentant en général une partie minime de la quantité primitive.

En appliquant une nouvelle méthode de micro-dosage se dégageant des incertitudes inhérentes aux procédés colorimétriques, Flanzky a pu déceler la présence de méthanol dans tous les milieux alcooliques naturels qu'il a examinés. La teneur en alcool méthylique varierait d'un alcool à l'autre et permettrait de distinguer nettement les différentes catégories de spiritueux.

Nature	Degré alcoolique	CH <sup>3</sup> OH en mgr par l. d'eau-de-vie	
		minimum	maximum
Eaux-de-vie de vin du Midi . . . . .	46 — 52°	380	500
Troix-six — — . . . . .	83 — 90°	700	840
Cognacs du commerce . . . . .	42 — 43°	330	460
— de propriétaire . . . . .	55 — 66°	580	860
Armagnacs du commerce . . . . .	45°	390	480
— de propriétaire . . . . .	50 — 55°	700	800
Eaux-de-vie de marc de raisin . . . . .	44 — 58°	1.200	1.480
Troix-six — — . . . . .	85 — 90°	1.520	2.200
Eaux-de-vie de cidre . . . . .	55 — 74°	300	1.600
— de marc de pomme . . . . .	56 — 60°	5.920	6.300
Kirsch des Vosges . . . . .	50 — 52°	1.160	1.420
Quetsch d'Alsace . . . . .	55 — 56°	1.600	1.700
Alcool de betterave . . . . .	95 — 96°	160	860
— de mélasse . . . . .	95°	720	940

En ce qui concerne les rhums, Flanzky a analysé 15 échantillons du commerce, appartenant à 3 marques différentes :

Marques	Degré	CH <sup>3</sup> OH	Marques	Degré	CH <sup>3</sup> OH
Sainte-Croix . . . . .	40	440	Saint-James . . . . .	41	400
— . . . . .	40	400	— . . . . .	40	420
— . . . . .	40	420	— . . . . .	40	380
— . . . . .	40	500	— . . . . .	40	400
— . . . . .	40	400	Société coloniale . . . . .	42	400
— . . . . .	40	450	— . . . . .	42	400
Saint-James . . . . .	40	360	— . . . . .	42	380
— . . . . .	40	380			

Signalons que Von Fellenberg (cité par Guillaume) a trouvé, au moyen de la méthode Denigès modifiée, seulement 0.1 cc. (soit 80 mgrs) de méthanol par litre d'alcool dans un rhum de vesou originaire de la Martinique, et 0.3 cc. (soit 240 mgr) dans un rhum de mélasse de même provenance.

### Aldéhydes

La teneur des rhums en aldéhydes est faible : elle varie habituellement de 10 à 40 gr par hl. d'alcool pur. Toutefois, on rencontre des produits qui ne renferment que des traces ou même pas du tout d'aldéhydes : tel est le cas, par exemple, de certains rhums légers de Cuba (Valaer). Exceptionnellement, Aufret a pu trouver jusqu'à 155 gr. dans un rhum de mélasse de la Guadeloupe.

Les divers alcools de bouche sont en général comparables au rhum en ce



qui concerne les aldéhydes. Une exception doit être cependant faite pour les eaux-de-vie de marc, dont la teneur varie habituellement entre 100 et 300 gr. Un excès d'aldéhydes donnerait aux eaux-de-vie un goût amer.

Il ne semble exister aucune corrélation entre le type de rhum et la teneur en aldéhydes. Celles-ci augmentent ou diminuent au cours du vieillissement, suivant qu'à l'origine elles se trouvaient en proportions faibles ou relativement élevées. Le plus souvent, dans les rhums vieux, la teneur en aldéhydes ne dépasse pas 40 gr. par hl. d'alcool à 100°.

Certains procédés de vieillissement artificiel par oxydation donnent naissance à des quantités considérables d'aldéhydes. Ainsi Chauvin, en traitant du rhum avec de l'eau oxygénée, a constaté que le taux de ces impuretés avait passé de 146 à l'origine à 1256. Par la suite, les aldéhydes sont d'ailleurs oxydées à leur tour et transformées en acides.

On a signalé la présence dans les spiritueux des aldéhydes ci-après :

*Aldéhyde formique ou méthylrique*,  $\text{HCOH}$  — L'aldéhyde formique, appelée aussi *formaldéhyde* ou *méthanal*, est un gaz incolore, à odeur caractéristique et très irritante, soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, à 40 ou 45 % d'aldéhyde, est connue dans le commerce sous le nom de *formol*. Densité 0.815 à  $-21^{\circ}$ . Farnsteiner (1) a signalé la présence de méthanal dans les alcools, les eaux-de-vie de vin et les divers spiritueux. De petites quantités de cette aldéhyde pourraient aussi être introduites par le caramel utilisé pour la coloration. Trillat (2) a trouvé dans divers caramels examinés par lui des taux de méthanal variant de 0.005 à 0.325 %.

*Aldéhyde acétique ou éthylique*,  $\text{CH}_3\text{COH}$  — L'aldéhyde acétique, *acétaldéhyde* ou *éthanal*, est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur caractéristique agréable, mais forte et suffocante, ayant comme densité 0.788 à  $16^{\circ}$  et comme point d'ébullition  $21^{\circ}\text{C}$ . Elle est miscible avec l'eau, l'alcool et l'éther. Elle s'oxyde facilement en donnant de l'acide acétique.

L'aldéhyde acétique constitue la majeure partie des aldéhydes des eaux-de-vie et alcools industriels. Elle s'accumule, en quantités assez considérables, dans les produits de tête obtenus dans la distillation des liquides alcooliques.

L'aldéhyde acétique se polymérise, sous des influences très diverses et avec une facilité particulière, en donnant deux polymères, la *paraldéhyde* et la *métaldéhyde*, dont on a signalé la présence dans l'alcool brut (Kekulé).

La paraldéhyde, qui résulte probablement de la condensation de trois molécules d'aldéhyde, est un liquide limpide, à odeur agréable et à saveur brûlante, ayant comme densité 0.994 (à  $20^{\circ}$ ) et bouillant à  $124^{\circ}$ . Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa vapeur se dissocie par la chaleur en régénérant l'aldéhyde.

La métaldéhyde, qui se forme à basse température, est un corps solide, se déposant sous forme de petites aiguilles blanches, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, sublimable sans fusion préalable vers  $112-115^{\circ}$ , en régénérant partiellement l'aldéhyde.

L'aldéhyde se combine aux alcools pour donner des acétals. L'*acétal ordinaire*, *acétal éthylique* ou *diéthylacétal*  $\text{CH}_3\text{CH} : (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , a été trouvé dans de l'alcool filtré sur charbon (Geuther), les eaux-de-vie de vin (Ordonneau (3), Trillat (4), les alcools bruts (Kraemer et Pinner (5)). L'aldéhyde et l'alcool paraissent se combiner à froid, au cours de la conservation des eaux-de-vie, pour donner au bout de quelques mois de l'acétal. Celui-ci est un liquide incolore, à odeur suave particulière, de saveur fraîche avec arrière-goût de noisette, ayant comme densité 0.831 (à  $20^{\circ}$ ), bouillant à  $104^{\circ}$ , peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther.

(1) Ber. Ab. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. IV, 8, 1897

(2) Bull. Ass. Chim. XXIII, 652, 1905.

(3) Bull. Soc. Chim. XLV, 322, 1886.

(4) C. R. CXXXVI, III 1903.

(5) Ber. Deut. Chem. Ges. II, 401, 1869.



*Aldéhyde cœnanthylrique* ou *cœnanthol*,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COH}$  — Liquide incolore, très mobile, à odeur pénétrante non désagréable, de saveur d'abord sucrée, puis âcre, bouillant à  $156^\circ$  et ayant comme densité 0.823 à  $15^\circ$ . Très peu soluble dans l'eau. Cette aldéhyde a été signalée dans les eaux-de-vie de vin.

*Aldéhyde acrylique* ou *acroléine*,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COH}$  — L'acroléine est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur irritante caractéristique et d'une saveur brûlante. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, bout à  $52^\circ 5$  et a comme densité 0.841 à  $20^\circ$ .

Absente normalement des spiritueux bien préparés, l'acroléine a été souvent rencontrée dans les eaux-de-vie défectueuses : whisky (Thorpe, Barbet), eaux-de-vie de vin (Barbet) et de cidre (Warcollier), rhum (Bettinger), etc., Elle donne au produit une odeur piquante caractéristique, qui rend l'alcool presque imbuvable lorsque sa proportion atteint 1/10.000.

Elle se forme par déshydratation de la glycérine au cours de la fermentation ou de la distillation. Certains auteurs ont attribué cette déshydratation à l'intervention de microbes. Ainsi, Voisenet (1) a isolé des vins amers le *Bacillus amaracrylus*, qui, cultivé en présence de glycérine, donne naissance à de l'acroléine. Warcollier, Le Moal et Tavernier (2) ont trouvé dans les cidres renfermant de l'acroléine une bactérie analogue qui se développe surtout en milieu neutre et attaque la glycérine en fin de fermentation, lorsque le sucre commence à manquer ; une température élevée favorise son développement. D'après Bauer (3) au contraire, l'acroléine proviendrait surtout de la décomposition de la glycérine de fermentation, dans la colonne à distiller. Quoiqu'il en soit, sa formation est favorisée par les températures élevées de fermentation et de distillation.

L'acroléine à l'état pur est très instable : elle s'oxyde facilement en donnant de l'acide acrylique ; se polymérise à la longue, avec formation de disacryle inodore ; donne avec l'alcool de l'acétal acrylique, forme sous laquelle on la rencontre en partie dans les vins amers ; et enfin se résinifie sous l'action des acides ou des alcalis (Voisenet). Elle disparaît en conséquence progressivement au cours du vieillissement des spiritueux.

Cependant, d'après Barbet (4), mélangée à l'alcool, avec lequel elle s'associe étroitement, l'acroléine se détruirait très lentement. L'auteur l'a rencontrée en proportions importantes dans des whiskies conservés en fût pendant deux ans et dans des eaux-de-vie de vin d'Algérie ayant séjourné trois ans en foudre. Par ailleurs, elle est très difficile à séparer de l'alcool par rectification : seule, la pasteurisation donne quelques résultats. Le chlore et l'hyposulfite de soude font bien disparaître l'odeur d'acroléine, surtout lorsque l'alcool est à haut degré : mais si l'on soumet à la distillation le produit ainsi désodorisé, l'odeur reparait presque entièrement dans le distillat. Il importe, en conséquence, de faire son possible, en acidifiant convenablement les moûts et en empêchant une élévation excessive de la température, pour que l'acroléine ne puisse prendre naissance.

*Aldéhyde pyromucique* ou *furfurol*  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}\cdot\text{COH}$  — Le furfurol est un liquide incolore (mais noircissant au contact de l'air), à odeur rappelant à la fois l'amande amère et la cannelle, de densité 1.159 à  $20^\circ$ , bouillant à  $162^\circ$ , peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

De nombreux rhums (grappe blanche de la Martinique, rhums de Cuba, de Demerara) ne renferment pas de furfurol, ou n'en contiennent que des traces. Dans certains cas, au contraire, le taux de cette impureté peut dépasser 10 gr. par hl. d'alcool absolu. Une teneur moyenne est celle de 1-2 gr.

Le furfurol prend surtout naissance au cours de la distillation, par l'ébullition prolongée, avec l'eau, de certains hydrates de carbone ; l'acidité du milieu favorise sa production. Aussi, les fortes teneurs en furfurol se rencon-

(1) C. R. CLI, 518, 1910 ; CLIII, 898, 1911 ; CLVI, 1181, 1912.

(2) C. R. CXCIV, 1394, 1932 ; CXCVIII, 1546, 1934.

(3) Proc. 7. Int. Cong. Appl. Chem. 1909.

(4) C. R. 2. Cong. Int. Chim. Appl. I, 464, 1896



trent-elles dans les spiritueux obtenus à partir de moûts denses, qui doivent subir pendant un temps plus prolongé l'action des températures élevées pour céder leur alcool (rhums corsés de la Martinique). L'emploi d'appareils à distiller intermittents, chauffés à feu nu, où peut se produire une torréfaction des matières organiques en suspension dans le vin, augmente également le taux du furfurool dans le distillat (rhums Jamaïque). Par ailleurs, le caramel utilisé pour la coloration peut apporter de petites quantités de furfurool, particulièrement si la caramélisation a été faite à température élevée (vers 200°).

Au cours du vieillissement en fût, le bois cède à l'eau-de-vie des principes furfuroïdes. La quantité de ceux-ci, faible ou nulle lorsque la futaille a déjà servi au logement des spiritueux, peut être relativement élevée dans le cas de récipients neufs, non affranchis préalablement. Ainsi Valaer cite le cas d'un rhum de mélasse du Kentucky, distillé dans un alambic intermittent, dont le taux de furfurool, de 10.5 gr à l'origine, était passé, au bout de 2 ans de séjour en fût de chêne brûlé à 22.5 gr. par hl. d'alcool absolu. Ces chiffres sont cependant tout à fait exceptionnels, et le plus souvent le gain en furfurool n'est que de 1 ou 2 gr au cours des premières années. La conservation se prolongeant, le taux de furfurool tend à diminuer, surtout lorsque l'eau-de-vie est conservée en bouteilles.

*Vanilline*  $C_8H_{10}O_3$ . — La vanilline, encore appelée *aldéhyde vanillique* ou *aldéhyde methylprotocatechique*, et qui est l'ester méthylique de l'aldéhyde protocatechique, est un corps solide, cristallisant en aiguilles incolores, groupées en étoiles, fusibles à 81° et sublimables à une température plus élevée, bouillant à 285°, dans une atmosphère de gaz carbonique. Elle possède l'odeur caractéristique de la vanille et une saveur piquante. Soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

La vanilline est souvent ajoutée intentionnellement pour donner du bouquet aux eaux-de-vie d'imitation (rhum particulièrement). Mais on la rencontre aussi normalement dans les spiritueux qui ont séjourné en futailles de bois. Celui-ci contient, en effet, de petites quantités de vanilline, qui sont dissoutes par l'alcool. D'après Reif (1), la teneur des spiritueux en vanilline (10 et 20 mgr. par hl d'eau-de-vie respectivement pour les alcools et les eaux-de-vie de vin examinés par l'auteur) dépend de la surface relative du bois, de la durée de la conservation en fût et, jusqu'à un certain point, du degré de l'alcool.

La vanilline se rencontrerait aussi, en même temps que l'*eugenol* dans certains alcools bruts, et proviendrait en ce cas de la matière première. E. Bauer (2) et M. Karcz (3), par exemple, ont signalé la présence dans des alcools de mélasse de betterave d'eugénol et d'alcool coniferylique, produit de décomposition de la vanilline. Selon Karcz, ce dernier alcool se rencontrerait dans la betterave à l'état libre ou sous forme de glucoside (coniferine), qui, au cours de la fermentation, serait décomposé en alcool coniferylique et glucose. Une partie de l'alcool coniferylique donnerait par réduction de l'eugénol

## Acides

### Teneur en acides.

La teneur des rhums en acides totaux libres varie dans de larges limites. Girard et Cuniasso ont trouvé jusqu'à 400 grammes dans un rhum de la Martinique, tandis que pour les rhums légers de Cuba, l'acidité peut descendre à 5 grammes, d'après Valaer.

Les eaux-de-vie renferment des acides volatils, formés au cours de la fermentation ou du vieillissement, et des acides fixes constitués pour une faible part par des acides fixes du moût entraînés au cours de la distillation, et surtout par les principes extraits du bois au cours du vieillissement en fûts et par les produits divers ajoutés aux spiritueux (sauces, etc). Dans les alcools industriels au contraire, l'acidité libre est composée en totalité d'acides volatils.

(1) Z. Unters. Lebensm. LIV, 90, 1927.

(2) Chem. Zig. XII, 629, 1888.

(3) Chem. Zig. XII, 629, 1888.



La part de l'acidité fixe dans l'acidité totale est très variable. Nulle ou très faible lorsque les eaux-de-vie viennent d'être distillées, l'acidité fixe peut, après vieillissement prolongé en fûts ou addition de sauces, être aussi élevée que l'acidité volatile. Le plus souvent toutefois, elle reste sensiblement au-dessous de cette dernière.

La teneur en acides est sous la dépendance étroite du type de rhum et de la durée du vieillissement. Les rhums de vesou et de mélasse ordinaires, obtenus par fermentation rapide, ont un taux d'acides relativement faible quand ils viennent d'être fabriqués : 30 à 50 gr en moyenne. Le chiffre peut descendre à 12-15 gr dans les rhums de vesou et s'élever dans certains cas à 100 gr, mais rarement au-dessus. Les rhums à grand arôme de la Martinique ont une teneur variant de 200 à 300 gr. Ceux de la Jamaïque ont un coefficient d'acides libres moindre, très rarement supérieur à 150 gr, mais la quantité des acides combinés (esters) est très forte. Les rhums de mélasse moyennement corsés, préparés à partir de moûts ayant reçu des proportions élevées de vinasse, ont habituellement une acidité libre de 100 à 200 gr. par hl d'alcool pur.

Au cours du vieillissement en fût, l'acidité des eaux-de-vie s'accroît rapidement. Valaer a pu observer qu'après un séjour de 2 ans dans les entrepôts aux Etats-Unis, la teneur des rhums en acides volatils pouvait, dans certains cas, quadrupler et même quintupler. Nous avons observé à la Martinique des rhums de vesou, dont le taux d'acides totaux, de l'ordre de 15-20 grammes à l'origine, passait à 300 grammes et plus, au bout de 6-8 ans de conservation à la colonie.

Les eaux-de-vie de vin, de fruits et de grains, quand elles viennent d'être fabriquées, ont en général une acidité moins variable que celle des rhums, les procédés par lesquels elles sont obtenues étant plus uniformes. Dans les eaux-de-vie charentaises nouvelles, par exemple, les acides oscillent entre 4.8 et 48 d'après Rocques. Le taux s'élève progressivement au cours du vieillissement et peut atteindre jusqu'à 400 (eau-de-vie très ancienne devant avoir plus de 80 ans, analysée par Rocques). Les acides varient en général de 50 à 100 pour les eaux-de-vie de cidre et de poiré, de 75 à 250 pour les kirschs, de 30 à 200 pour les eaux-de-vie de marc.

### Principaux acides.

On a signalé la présence des acides suivants dans les eaux-de-vie et les alcools industriels :

*Acide formique*, H. COOH - L'acide formique est un liquide incolore, très limpide, caustique, doué d'une odeur spéciale très irritante. Il a comme densité 1.220 à 20° ; bout à 100°8 et est miscible avec l'eau et l'alcool en toutes proportions.

L'acide formique existe dans les rhums et les araks à l'état libre et sous forme d'ester; il est caractéristique de ces eaux-de-vie. Sell (1) a dosé, dans des rhums de diverses origines, 3 à 12 gr. d'acide libre et 8 à 23 gr. de formiate d'éthyle par hectolitre ; Windisch (2) 3 à 14 gr. d'acide libre et 9 à 26 gr. de formiate. Les rhums de Demerara (ancien type) étaient particulièrement riches en acide formique : les maxima indiqués par les auteurs ci-dessus se rapportent à des produits de cette origine, tandis que Miller (3) a trouvé pour divers rhums de la même provenance 8.8 à 40.5 gr. de formiate d'éthyle par hectolitre d'eau-de-vie. Quantin a dosé 9 gr de formiate par hl. d'eau-de-vie dans des rhums de vesou de la Martinique.

D'après Fincke, la détermination de l'acide formique permettrait de différencier les rhums Jamaïque d'origine des rhums coupés avec de l'alcool neutre et des produits d'imitation. Cet auteur a trouvé dans 6 rhums authentiques de la Jamaïque 4.4 à 6.9 d'acide formique libre et 3.5 à 4.7 gr. d'acide estérifié par hl. d'alcool. Pour 6 rhums de coupage les proportions tombaient à 0.44 et à 0.8 respectivement, tandis que pour 7 rhums d'imitation, elles s'élevaient à 8.8-62.4 gr et à 0-6.8 gr.

(1) Arb. Kais. Gesundh. VIII, 210, 1891.

(2) Arb. Kais. Gesundh VIII, 257, 1893.

(3) Timchri IV, 80, 1890.



*Acide acétique*,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . — L'acide acétique est un liquide incolore, doué d'une odeur forte et irritante, et de saveur fortement acide. Il a comme densité 1.050 à 20°, bout à 118° et se solidifie à + 16°7. Soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.

Ce corps, qui dérive de l'alcool éthylique par oxydation, constitue l'élément le plus important du groupe des acides existant dans les eaux-de-vie.

*Acide propionique*,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . — Liquide huileux doué d'une odeur de choux aigres, ayant comme densité 0.992 à 20° et bouillant à 141°. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions.

*Acides butyriques*  $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$ . — On connaît deux acides butyriques isomères : l'acide butyrique normal et l'acide isobutyrique.

Le 1<sup>er</sup> dit aussi *acide butyrique de fermentation*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur désagréable rappelant celle du beurre rance, d'une saveur très acide et brûlant. Il a comme densité 0.964 à 15° et bout à 163°. Miscible à l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide butyrique prend naissance dans la fermentation des hydrates de carbone sous l'influence de divers microbes. Il se rencontre plus particulièrement, à l'état libre ou estérifié, dans les spiritueux obtenus par fermentations impures. On a signalé sa présence dans les eaux-de-vie de vin (Claudon et Morin, Wüstenfeld et Battay), les rhums et les araks (Windish, Kayser, etc.).

L'*acide isobutyrique*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ , qui résulte de l'oxydation de l'alcool isobutylique, est un liquide incolore, à odeur moins désagréable que celle de l'acide normal. Il a comme densité 0.950 à 15°, bout à 155° et est moins soluble dans l'eau que son isomère.

*Acides valérianiques* ou *valériques*  $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ . — Le plus important des 4 acides valérianiques isomères est l'*acide isovalérianique* ou *acide méthylbutanoïque*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , qui prend naissance dans l'oxydation de l'alcool isoamylique. C'est un liquide huileux incolore, à odeur désagréable rappelant la valériane et le fromage pourri, à saveur acide et brûlante, ayant comme densité 0.942 à 20° et bouillant à 176°.

*Acide hexylique normal* ou *caproïque*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ . — Liquide incolore, huileux, doué d'une odeur désagréable rappelant la sueur, de densité 0.945 à 0°, bouillant à 205°, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Produit secondaire de la fermentation butyrique, l'acide caproïque a été signalé, à l'état libre et sous forme d'ester, dans les eaux-de-vies par divers auteurs (Windisch, Sell, etc.).

*Acide heptylique normal* ou *œnanthylique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ . — Liquide huileux, incolore, à odeur faible rappelant celle de la morue et saveur très acide, ayant comme densité 0.935 à 0°, bouillant à 223°. Sa présence a été signalée dans les eaux-de-vies de vin (Ordonneau), de riz, de maïs, etc.

*Acide octylique normal* ou *caprylique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ . — Liquide incolore, doué à froid d'une faible odeur sudorale qui se développe à chaud, cristallisant par le froid en lamelles fusibles à + 14°. Il a comme densité 0.910 à 20° et bout à 237°. Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se produit dans diverses fermentations : on le rencontre notamment dans certains fromages, dans la levure putréfiée, dans les produits de queue de la distillation de diverses liqueurs alcooliques.

*Acide nonylique normal* ou *pélagonique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . — Liquide huileux, doué d'une faible odeur butyrique, ayant comme densité 0.911 à 12° et bouillant à 260°. Il est cristallisable par le froid et fusible ensuite à + 12°5. On a signalé sa présence dans diverses eaux-de-vie et huiles de fusel (Ordonneau, Windisch, Perrot, Luce). Il serait particulièrement abondant, sous forme d'ester éthylique, dans le fusel de betteraves (Ordonneau).

*Acide decylique normal* ou *caprique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . — Substance cristalline, incolore, d'une légère odeur de beurre (surtout accentuée à chaud), fondant à 31° et bouillant à 270°, ayant comme densité 0.930 à 37°. Insoluble



dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il a été rencontré dans de nombreuses huiles de fusel : de maïs (Rowney (1), Hilger (2), de vin (Windisch, Grimm (3), de pommes de terre (Johnson (4), de mélasse de canne (Marvel et Hager), etc.

*Acide duodécylrique normal* ou *laurique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ . — Substance cristalline se présentant sous forme d'aiguilles fondant à 43° (bouillant à 225° sous 100 mm. de pression, volatile avec la vapeur d'eau, ayant comme densité 0.883 à 20° ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Grossfeld et Miermeister ont constaté la présence de l'acide laurique dans les diverses boissons alcooliques qu'ils ont examinées : vins, bières, eaux-de-vie. La teneur en acide laurique n'est pas proportionnelle à la richesse alcoolique : de 32.6 à 57.7 mgr. par litre d'alcool pur pour les eaux-de-vie étudiées (eaux-de-vie de vin, de grains, rhum), elle atteignait 183.4 dans un vin rouge d'Espagne et 702.9 mgr. dans une bière. Cet acide constituant un élément caractéristique des queues de distillation, les eaux-de-vie en renferment des quantités plus ou moins grandes suivant le mode de distillation : la rectification permet de l'éliminer complètement (notamment dans les trois-six surfin). D'après les auteurs ci-dessus, l'essence de cognac (5) est constituée principalement par de l'acide laurique et non par de l'acide caprique comme on le pensait antérieurement (Fischer).

*Acide tétradécylrique normal* ou *myristique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ . — Substance solide, se présentant sous forme de lamelles cristallines blanches, à éclat soyeux, ressemblant à celles de l'acide palmitique. Il fond à 53°8 et bout à 250°5 sous la pression de 100 mm. Sa présence dans les fusels de mélasse de canne a été signalée par Taira et Matsujima.

*Acide hexadécylrique normal* ou *palmitique*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ . — Substance solide, se présentant, après avoir fondue et solidifiée, sous forme d'une masse cristalline incolore, lamelleuse, moins dense que l'eau, insipide. Il fond à 62° et bout à 271°5 sous la pression de 100 mm. Il est entraîné à la distillation par un courant de vapeur d'eau surchauffée. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide palmitique, qui constitue, à l'état d'ester glycérique, un élément important des graisses animales et végétales (surtout huile de palme), a été rencontré dans de nombreuses huiles de fusel : fusels de pommes de terre (Shorigin, etc. (6), de patate (Yoshitomi, etc. (7), de mélasse de canne (Kino (8) de maïs (Baker et Barkenbus). Mulder, en 1858, signalait déjà la présence de l'acide palmitique dans le rhum.

### Acides des rhums.

Dans ses expériences sur la fermentation des mélasses de canne à sucre, Käyser a constaté la formation des acides formique, acétique et butyrique. Il admet qu'en outre les rhums contiennent de l'acide propionique et, dans certains cas, de l'acide valérianique. La méthode de détermination utilisée (méthode de Duclaux) laisse toutefois une certaine incertitude en ce qui concerne la présence de ces derniers acides. Le même auteur a observé la production de formiate, d'acétate, de butyrate et de valérianate d'éthyle, la proportion de ces différents esters variant avec la race de levure, la composition du milieu, la température de fermentation.

(1) Ann. LXXIX, 236, 1851.

(2) Chem. Zent. 1894, I, 281.

(3) Ann. CLVII, 267, 1871.

(4) J. prait. Chem. LXII, 261, 1854.

(5) L'essence de cognac, encore appelée essence de raisin, de vin, de lie, etc est obtenue en distillant les lies de vin. Considérée par les anciens auteurs comme constituée par de l'éther œnanthique, c'est en réalité un mélange d'acides gras à poids moléculaire élevé, libres ou estérifiés (Ordonneau).

(6) Ber. Deut. Chem. Ges. LXVI - B, 1037, 1933.

(7) J. Pharm. Soc. Japan 1922, 486.

(8) J. Soc. Chem. Japan XXVI, 749, 1928.



Windisch et Sell admettent la présence dans le rhum des acides formique, acétique, butyrique et caproïque, accompagnés de leurs esters éthyliques. Ils ont obtenu pour divers rhums originaires de la Jamaïque, de Cuba et de Demerara, les quantités suivantes en ces divers éléments (gr par hectolitre) :

	Windisch	Sell
Acide formique .....	3 à 14	3 à 12
— acétique .....	54 à 120	47 à 105
— butyrique .....	traces à 13	2 à 11
— caproïque .....	3 à 14	3 à 12
Formiate d'éthyle .....	9 à 26	8 à 25
Acétate — .....	105 à 695	179 à 612
Butyrate — .....	traces à 19	5 à 12
Caproate — .....	6 à 31	6 à 27

D'après Grossfeld et Miermeister, ce que Windisch considère comme de l'acide et de l'ester caproïques est en réalité un mélange de divers acides et esters à poids moléculaire élevé (caproïque, caprylique, caprique, laurique).

Allan et Ashby ont constaté que les rhums de la Jamaïque renfermaient les acides suivants (libres ou estérifiés) : acétique, propionique, butyrique, caprylique, caprique et laurique. Suivant Cousins, l'acétate d'éthyle formerait 97 % environ des esters totaux des *German flavoured rums*, le butyrate d'éthyle 2 % et les esters d'acides à poids moléculaire élevé 0.5 à 0.8 %, avec parfois des traces de formiate d'éthyle. Dans les eaux-de-vie de Cognac, l'acétate d'éthyle constituerait également, d'après Ordonneau, 92 % des esters totaux.

Taira et Matsujima, au Japon, ont observé la présence, dans les fusels provenant de la distillation des mélasses de canne, des acides caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, oléique, linoléique et linoléinique, mais ils n'ont pas trouvé les acides oenanthylique et pélargonique.

Marvel et Hager ont signalé qu'en rectifiant les eaux-de-vie à 65° fournies par les mélasses de canne de Cuba, l'on obtenait, sur le plateau le plus bas de la colonne, un liquide huileux, de coloration ambrée foncée et d'une odeur désagréable, très pénétrante rappelant celle de la pyridine. Cette huile, qui a été désignée sous le nom de *Bauer oil* et qui doit se retrouver normalement dans les rhums de mélasse lorsque ceux-ci sont distillés sans extraction de fusel à la colonne, ne représente qu'une proportion minimale du flegme primitif : 1 litre pour 100.000 l. d'eau-de-vie. Soumis à la distillation fractionnée, 1 litre de *Bauer oil* a donné les fractions suivantes (sous 6 mm. de pression) :

Température Volume

100°	21 cc.
100 - 105	131
105 - 118	27
118 - 127	25
129 - 134	191
134 - 149	33
149 - 154	82
154 - 174	43
174 - 180	80
180 - 185	15

Les points d'ébullition des 4 principales fractions (100 - 105° ; 129 - 134° ; 149 - 154° et 174 - 180°) correspondent bien à ceux des esters éthyliques des acides caprique, laurique, myristique et palmitique. Par saponification, il a d'ailleurs été possible d'isoler ces acides à l'état pur et de les identifier par leurs constantes physiques. Les fractions intermédiaires sont sans doute constituées par un mélange de caprate, laurate, myristate et palmitate d'éthyle. On n'a pas constaté la présence d'alcools autres que l'alcool éthylique. Marvel et Hager ont pu obtenir, par distillation d'un gallon de *Bauer oil*, 650 cc. de caprate d'éthyle, donnant après saponification 70 % d'acide caprique.

En résumé, les acides volatils du rhum, à l'état libre ou estérifié, seraient



constitués en majeure partie par de l'acide acétique, avec des quantités plus ou moins importantes d'acides formique et butyrique, et de petites quantités d'acides à poids moléculaire élevé : caproïque, caprylique, caprique, laurique, palmitique, etc.

### Esters

Les rhums de vesou et ceux de mélasse obtenus par fermentation rapide ont un taux d'esters compris habituellement entre 30 et 100 gr par hectolitre d'alcool absolu. Ce chiffre peut toutefois s'abaisser dans certains cas à 12 gr.

Ce sont les rhums à grand arôme de la Jamaïque, qui renferment les quantités les plus élevées d'esters. Ils dosent parfois 1500 gr d'esters, d'après Cousins, et rarement moins de 400 gr. Wüstenfeld et Luckow signalent avoir rencontré des échantillons qui renfermaient plus de 2.000 et jusqu'à 3.081 gr. Les « grand arôme » de la Martinique sont caractérisés par un taux d'esters beaucoup plus faible (300 à 500 ordinairement).

Les rhums de mélasse moyennement corsés ont une richesse intermédiaire entre celles des rhums légers et des « grand arôme » : 100 à 200 gr en moyenne.

Les observations faites en France sur les eaux-de-vie des Charentes, indiquent que la proportion des esters varie peu au cours du vieillissement (Lusson, Rocques). L'augmentation est apparente et due presque uniquement à la réduction du titre alcoolique. Il peut cependant en être autrement, lorsque les conditions de conservation sont différentes. Ainsi Valaer, aux Etats-Unis, a observé qu'après 2 ans de conservation dans des fûts de chêne brûlés, la teneur des rhums en esters pouvait être dans certains cas plus que doublée. Crampton et Tolman, également aux Etats-Unis, ont constaté que les whiskys, au bout de 4 ans de conservation en fûts, voyaient leur taux d'esters triplé ou quadruplé. Nous-même avons observé à la Martinique, que des rhums de vesou, dosant à l'origine 30 à 40 gr d'esters, en renfermaient 120 à 150 gr après 7 ou 8 ans de vieillissement.

Pour les alcools de bouche autres que les rhums, la teneur en esters varie généralement entre les limites ci-après :

Eaux-de-vie de Cognac et d'Armagnac .....	70 à 200
— de cidre et de poiré .....	200 à 400
— de cerises (kirschs) .....	150 à 800
— de marc .....	200 à 900

On a reconnu la présence des esters suivants dans les eaux-de-vie et les alcools :

*Formiate d'éthyle* ou *ester éthylformique*,  $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — Liquide incolore, doué d'une odeur forte de rhum, ayant comme densité 0.906 à 20° et bouillant à 54°. Il se dissout dans 9 parties d'eau à 18°. En raison de son parfum spécial, le formiate d'éthyle est souvent employé dans la préparation des bouquets artificiels de rhum.

*Acétate d'éthyle* ou *ester acétique*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — Liquide incolore, limpide, d'une odeur propre, rafraichissante. Il a comme densité 0.900 à 20° et bout à 76°. Soluble dans 17 parties d'eau à 17° et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. C'est l'élément dominant des esters des eaux-de-vie.

*Acétate de butyle*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — L'acétate de butyle normal est un liquide incolore, peu mobile, à odeur agréable de fruit, rappelant celle de l'acétate d'amyle. Il a comme densité 0.769 à 0° et bout à 125°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. On le rencontre, accompagné de l'acétate d'isobutyle (densité 0.892 à 0°, point d'ébullition 112-113°), dans les queues de rectification des alcools.

*Acétate d'amyle* ou *ester amylique*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — Liquide incolore, limpide, d'une agréable odeur de poire ou de banane quand on l'étend d'alcool. L'acétate d'amyle normal a comme densité 0.892 à 20° et bout à 148°. L'acétate d'isoamyle bout à 139° et a comme densité 0.876 à 15°. On rencontre ces deux esters dans les huiles de fusel, les eaux-de-vie (notamment les eaux-de-vie de vin de Californie, d'après Valaer), les alcools d'industrie mal rectifiés.



*Butyrate d'éthyle* ou *ester butyrique*,  $C_4H_7O_2.C_2H_5$ . — Liquide incolore, à odeur d'ananas, ayant comme densité 0.879 à 20° et bouillant à 120°. Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il est employé dans la préparation des essences d'ananas et de rhum. Il communique son parfum caractéristique au rhum de la Jamaïque connu sous le nom de « pineapple rum ».

*Valérianate d'éthyle*,  $C_8H_9O_2.C_2H_5$ . — Liquide d'odeur agréable, rappelant celle de la menthe et de la pomme de reinette. Il a comme densité 0.866 à 20° et bout à 135°.

*Valérianate d'amyle*,  $C_8H_9O_2.C_5H_{11}$ . — Liquide huileux, a odeur de pomme, ayant comme densité 0.870 à 0° et bouillant à 191°. Cet ester, qui se forme dans l'oxydation catalytique de l'alcool amylique, sert à préparer les essences de pomme et de pêche.

*Caproate d'éthyle*  $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ . — Liquide huileux, limpide, dont l'odeur rappelle celle du butyrate d'éthyle. Densité 0.873 à 20° et point d'ébullition 167° (sous 738 mm.)

*Oenanthylate d'éthyle* ou *ester oenanthylique*,  $C_7H_{13}O_2.C_2H_5$ . — Liquide huileux, incolore, à odeur agréable de fruit, saveur brûlante, se volatilissant facilement, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il a comme densité 0.872 à 15° et bout à 187-188° (sous 760 mm.)

*Caprylate d'éthyle*,  $C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ . — Liquide incolore, d'une odeur agréable rappelant celle de l'ananas, bouillant à 205° et ayant comme densité 0.887 à 0°.

*Caprate d'éthyle*,  $C_{10}H_{19}O_2.C_2H_5$ . — Liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, ayant comme densité 0.862 et bouillant à 243-245°.

*Caprate d'isoamyle*,  $C_{10}H_{19}O_2.C_5H_{11}$ . — Il a été trouvé par Rowney dans le fusel de maïs ; par Fischer (1) et par Grimm (2) dans celui des eaux-de-vie de vin ; par Johnson, dans celui de pomme de terre.

*Laurate d'éthyle*,  $C_{12}H_{23}O_2.C_2H_5$ . — Liquide huileux, incolore, d'une odeur agréable de fruit, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il a comme densité 0.867 à 19°, bout à 269° et se solidifie à -10°.

*Palmitate d'éthyle*,  $C_{16}H_{33}O_2.C_2H_5$ . — Substance solide, cristallisant en prismes, fondant à 24° et bouillant à 184-185° sous 40 mm.

D'après Lebbin, on trouverait aussi, dans les rhums et les araks, des esters d'acides aromatiques (groupe de l'acide phénylacétique). En effet, après avoir chauffé le rhum en présence de lessive de soude pendant 1 h. 1/2 à 1 h. 3/4, durée suffisante pour obtenir la saponification des esters des acides gras, le bouquet caractéristique de l'eau-de-vie n'a pas encore disparu. L'arôme n'est complètement détruit qu'après une durée de chauffage qui varie, suivant la nature du produit, de 2 à 5 heures. Les esters décomposés au cours de cette seconde saponification seraient, d'après l'auteur, des esters aromatiques, qui ne peuvent être saponifiés que par un chauffage prolongé.

Enfin, on rencontre occasionnellement, notamment dans les rhums fabriqués avec les mélasses provenant d'usines à sucre traitant les jus par sulfitation, des *esters éthylysulfhydriques*, substances à odeur fétide ou alliagée, qui donnent à l'eau-de-vie une odeur désagréable.

D'après El. Bauer (3), on trouve assez souvent le soufre, sous forme d'hydrogène sulfuré ou de composés organiques, dans les spiritueux. Deux échantillons d'alcool de betteraves examinés par l'auteur renfermaient respectivement 0.00506 et 0.00689 gr. de S par litre. Ce serait à ces corps qu'il faudrait attribuer le goût et l'odeur de vinasse présentés par certains alcools.

(1) Ann. CXVIII, 312, 1861.

(2) Ann. CLVII, 267, 1871

(3) Proc. 7. Int. Cong. Appl. Chem. 1909.



## Bases organiques.

De nombreux auteurs ont signalé la présence, dans les alcools bruts et les eaux-de-vie, de substances azotées basiques, à odeur désagréable rappelant celle des bases pyridiques et de la nicotine. Elles interviendraient pour donner à l'eau-de-vie une sécheresse particulière et nuire à la qualité.

Krämer et Pinner (1) les premiers ont trouvé, parmi les substances contenues dans les huiles de fusel, une base qu'ils crurent pouvoir identifier avec une collidine. Schrötter (2) isolait quelques années plus tard du fusel de mélasses de betteraves deux bases liquides, ayant comme formules empiriques  $C_8H_{13}N_2$  et  $C_{10}H_{16}N_2$ .

Ordonneau (3) a reconnu la présence de bases organiques dans diverses eaux-de-vie (alcools de betterave, de maïs, eaux-de-vie de Cognac) et les a considérées comme étant formées par des amides, de la pyridine  $C_5H_7N$  et de la collidine  $C_{11}H_9N$ .

Morin (4) (1888) a pu isoler par fractionnement, de fusels de mélasses de betterave, trois bases bouillant respectivement aux températures suivantes : 155-160°, 170-172°, 185-190°. La plus importante en quantité, celle bouillant entre 171 et 172° sous la pression de 754 mm, se présentait sous l'aspect d'un liquide incolore, huileux et très réfringent, doué d'une odeur nauséabonde caractéristique, rappelant celle des bases pyridiques, ayant comme densité 0.982 (à 12°) et comme formule  $C_7H_{10}N_2$ . Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et est presque sans action sur le papier de tournesol. D'après Brandes et Stöhr, cette base serait probablement identique à la triméthylpyrazine - 2.3.5.

Plus tard, Bamberger et Einhorn (5) ont isolé à l'état pur, d'un alcool amylique du commerce, la diméthylpyrazine — 2.5,  $C_6H_8N_2$ , et la pipérazine,  $C_4H_{10}N_2$ ; ils ont en outre reconnu l'existence de la pyridine  $C_5H_7N$ , de la pyrazine  $C_4H_4N_2$  et de la méthylpyrazine  $C_5H_6N_2$ .

Chapman et Hatch (6) ont trouvé comme principaux constituants basiques d'un fusel ôil originaire de Yougo-Slavie : la triméthylpyrazine et la tétraméthylpyrazine. Il y avait en outre 2 isomères de la tétraméthylpyrazine, constitués probablement par des éthylpyrazines, et de petites quantités d'homologues supérieurs, dont l'un ayant comme formule  $C_6H_{11}N_2$ . Ces auteurs n'ont pu déceler la présence de pyridine ni de collidine.

Shorengein, Isagulyants, Belov et Alexandrova (7) ont rencontré dans les fusels de pomme de terre la triméthylpyrazine, la tétraméthylpyrazine, la diéthylpyrazine et la triéthylméthylpyrazine.

En ce qui concerne le cas spécial des rhums, Greg a constamment trouvé, dans les échantillons de rhums de la Jamaïque qu'il a examinés, des bases organiques, en quantités plus ou moins importantes. En agitant le rhum avec du chloroforme et en évaporant, on obtient un résidu dans lequel le parfum de l'huile essentielle est masqué par l'odeur désagréable des bases organiques.

L'auteur attribue à celles-ci le manque de moelleux et l'âpreté, qui rendent certains rhums jeunes presque imbuables. Ayant pu aussi déceler la présence des bases organiques dans le jus de canne, mais seulement lorsque celui-ci est préalablement chauffé en présence d'un excès de chaux, Greg considère que la chaux a pour effet de libérer ces produits des combinaisons dans lesquelles elles se trouvent engagées et insiste sur les inconvénients résultant d'un chaulage excessif, en ce qui concerne l'arôme du rhum.

La quantité des bases organiques dans les spiritueux est assez variable : faible dans le cas des eaux-de-vin, elle est plus élevée pour les rhums et surtout

(1) Ber. Deut. Chem. Ges. II, 401, 1869.

(2) Ber. Deut. Chem. Ges. I, 1431, 1879.

(3) Bull. Soc. Chim. XLV, 33, 1866.

(4) C. R., CVI, 360, 1888.

(5) Ber. Deut. Chem. Ges. XXX, 224, 1897.

(6) J. Soc. Chem. Ind. (Trans.) XLVII, 97, 1929.

(7) Ber. Deut. Chem. Ges. LXVI - B, 1087, 1933.



pour les flegmes de mélasse de betteraves. Lindet a trouvé les chiffres suivants en gr. par hl. d'alcool pur :

	NH <sub>3</sub>	Bases
Rhum Réunion 60° .....	3.07	13.05
— Guadeloupe 65° .....	2.54	10.79
— Martinique 55° .....	5.30	22.52
— Martinique 54° .....	3.70	15.74
— Jamaïque vieux .....	2.88	12.25
Eaux-de-vie des Charentes .....	0.36 - 0.60	1.53 - 2.55
— 3/6 du Midi .....	0.10 - 0.24	0.42 - 1.02
Flegmes de mélasse de betterave 85° .....	16.23	68.98
— — 79° .....	18.09	76.98
— — 71° .....	23.05	97.96

Pour calculer la teneur en bases organiques à partir de l'ammoniaque dosée, l'Auteur a utilisé le coefficient 100/23.5, l'échantillon de base qu'il avait entre les mains et qui bouillait de 179 à 180°, ayant donné à l'analyse 23.5 % de NH<sub>3</sub>.

L'azote rencontré dans les spiritueux ne provient d'ailleurs pas uniquement des bases organiques : une partie se trouve aussi à l'état d'ammoniaque. Suivant Reindel et Unterwegen (1), c'est surtout sous cette dernière forme que se trouverait l'azote dans les alcools d'industrie qu'ils ont examinés, lesquels ne renfermaient que des traces de bases organiques.

L'ammoniaque résulte principalement de la décomposition, au cours de la distillation, des sels ammoniacaux ajoutés au moût et, pour une faible partie, de la dégradation des matières organiques azotées par la levure. Sa proportion dans les alcools d'industrie dépend surtout des quantités de sulfate d'ammoniaque employées: elle est rarement supérieure à 1 mgr. par litre (Reindel et Unterwegen). Elle serait présente en plus ou moins grande quantité dans tous les flegmes, d'après Bauer.

A signaler enfin que l'on ajoute parfois artificiellement aux eaux-de-vie jeunes livrées à la consommation de petites quantités d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux, pour leur donner un caractère de vétusté.

### Terpènes, huiles essentielles

Selon divers auteurs, chaque flegme renfermerait une huile essentielle volatile particulière, qui lui appartient en propre et qui diffère par son odeur de celles des autres flegmes. Cette substance donne au produit, même après rectification, un goût d'origine et permet de le différencier des autres spiritueux. D'une odeur désagréable dans les alcools d'industrie, d'où on cherche à l'éliminer aussi complètement que possible, elle possède dans les eaux-de-vie un parfum agréable et contribue puissamment à la constitution du bouquet.

Ces huiles essentielles caractéristiques, qui n'existent qu'en proportions très faibles, sont encore très mal connues. Elles paraissent appartenir pour la plupart au groupe des *carbures camphéniques* ou *terpènes*.

Ordonneau (2), en 1886, signalait déjà la présence dans l'eau-de-vie de Cognac, d'un terpène bouillant à 173°, très oxydable, donnant au produit son bouquet véritablement vineux. Windisch (1893) confirma la présence de substances odorantes de nature terpénique dans les eaux-de-vie de vin. Etudiant les alcools supérieurs des rhums au moyen du chloroforme, il observa la présence, dans le résidu restant après évaporation du chloroforme, d'une substance insaponifiable apparentée aux terpènes, et possédant à un haut degré l'arôme de rhum. Il fit des constatations semblables dans le cas des kirschs.

(1) Z. Shiritusind. LVII, 182, 1934.

(2) Bull. Soc. Chim. XLV, 332, 1886.



Greg, à la Jamaïque (1885), s'appliqua à étudier l'huile essentielle donnant au rhum son parfum caractéristique, mais sans parvenir à préciser sa véritable nature chimique. C'est, suivant l'Auteur, un liquide huileux, à point d'ébullition relativement élevé, peu volatil, soluble dans le chloroforme, l'alcool et l'eau. Elle ne semble pas attaquée par les alcalis, ni par l'acide sulfurique dilué (l'acide concentré la dissout en donnant une belle coloration rose). Elle passe, à la distillation, avec les produits de queue et on la retrouve en grande partie dans les vinasses. On la rencontre également dans le jus de canne déféqué à la chaux.

Micko (1908), étudiant le rhum de la Jamaïque au moyen de la méthode de distillation fractionnée, reconnut la présence dans la cinquième fraction, mais surtout dans la sixième et parfois la septième (1), d'une matière aromatique à parfum de rhum très prononcé, qu'il dénomma « matière aromatique typique du rhum Jamaïque ». Cette substance se retrouve dans 2 ou 3 fractions s'il s'agit de rhums d'origine, et dans une seule fraction, lorsque le rhum est coupé avec de l'alcool neutre. Quand le degré alcoolique du rhum est élevé, elle passe plus tardivement à la distillation fractionnée.

Micko a pu préciser les propriétés essentielles de cette matière aromatique. C'est un liquide incolore, à odeur particulière, fine et aromatique, à point d'ébullition supérieur à celui de l'alcool éthylique. Elle s'évapore cependant facilement au contact de l'air à la température ambiante. Mais dans le rhum, elle est maintenue en solution par des substances volatiles plus lourdes. Elle se décèle plus facilement dans l'alcool dilué que dans le rhum à haut degré ; on perçoit particulièrement bien sa présence dans le rhum Jamaïque fortement coupé d'alcool neutre. Elle est moins soluble dans l'eau que dans l'alcool, d'où on peut l'extraire au moyen du chloroforme ou de l'éther de pétrole.

La substance ne répond pas aux réactions caractéristiques des esters, des aldéhydes ni des cétones, et n'appartient par conséquent à aucune de ces fonctions chimiques. Elle présente les caractères généraux des huiles essentielles et est sans doute apparentée aux terpènes. Très soluble dans la soude diluée, elle devient, par un contact prolongé avec cette base, plus résineuse et son odeur est modifiée. Sous l'action de l'acide sulfurique, elle donne naissance à des corps solubles dans la lessive de soude.

Micko a retrouvé la matière aromatique typique du rhum Jamaïque dans diverses autres eaux-de-vie de mélasse de canne : rhums de Cuba, de Demerara, arak de Batavia. Toutefois, elle y existe en quantité beaucoup moins importante que dans le rhum de la Jamaïque, et sa présence est le plus souvent masquée par des esters et autres produits aromatiques particuliers, à odeur de fruit ou de fleur. Pour la mettre en évidence par la distillation fractionnée, il importe de saponifier au préalable les esters. Ainsi traité, le rhum de Cuba, par exemple, présente dans la quatrième fraction la matière aromatique typique du rhum Jamaïque ; dans la cinquième fraction une substance aromatique à odeur de cuir (2), et une autre à parfum de pêche, que l'on peut déceler aussi dans les septième et huitième fractions par extraction au chloroforme. Le rhum de Demerara se comporte de façon semblable.

L'huile essentielle de rhum, ou *essence de rhum*, étudiée par Micko, a été trouvée depuis par de nombreux chimistes (Kappeler et Schultze, Strunk, Arroyo, etc.), dans les rhums des origines les plus diverses. Arroyo, au cours de ses expériences à Porto - Rico, a constaté sa production constante dans la fermentation des mélasses et des jus de canne. Mais la quantité obtenue est toujours minime et très variable suivant la race de levure, la composition du moût et le mode de fermentation.

(1) Lorsque le rhum est fractionné au moyen du birectificateur de Luckow, la répartition de l'huile essentielle dans les différentes portions est un peu différente. Elle se rencontre en quantité maxima dans la 5<sup>e</sup> fraction et communique à celle-ci un aspect trouble. Mais elle peut se trouver aussi, si le rhum est riche en ce constituant, dans la 6<sup>e</sup> la 7<sup>e</sup> et même la 8<sup>e</sup> fraction, sous forme de gouttelettes surnageant à la surface du liquide.

(2) Greg avait pu déjà extraire au moyen de l'éther de pétrole de certains rhums de la Jamaïque possédant une odeur de cuir, un principe aromatique dont l'odeur rappelait exactement celle du cuir frais ou du cuir de Russie. Ce principe a été rencontré par de nombreux auteurs (Micko, Haupt, Wüstenfeld et Luckow, etc) dans des rhums de diverses provenances (mais surtout dans ceux de la Jamaïque et les araks de Batavia) et même dans le « rhum allemand », obtenu à partir de mélasses de betterave (Haupt).



Le prétraitement de la matière première au lait de chaux accroît la production de l'huile au cours de la fermentation, ce qu'avait déjà constaté Greg antérieurement. La distillation au moyen d'appareils intermittents permet également de recueillir, dans le distillat, une plus forte quantité de ce principe aromatique. Enfin, Arroyo a observé que les huiles essentielles formées par les diverses races de levure peuvent présenter, au point de vue aromatique, de légères différences.

L'huile essentielle de rhum paraît jouer un rôle important dans la contribution du bouquet des rhums et, de sa proportion plus ou moins élevée, dépendrait principalement la qualité de ce spiritueux (Greg, Arroyo, Guillaume).

En outre de l'huile de rhum, Micko a décelé la présence dans le rhum de la Jamaïque, d'une autre substance terpénique, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de genièvre, et qui précède immédiatement ou accompagne dans la distillation fractionnée la matière aromatique typique. Ce terpène, qui est insoluble dans la lessive de soude et ne perd que peu ou pas son arôme par un contact prolongé avec celle-ci, jouerait cependant, d'après Micko, un rôle relativement peu important dans la constitution du bouquet, en raison de son odeur faible (1).

Sikhibusan Dutt a trouvé, dans les huiles de fusel provenant de la distillation des mélasses de canne dans l'Inde, un hydrocarbure éthylénique cristallisé, ayant comme point d'ébullition 62° et dont l'odeur très agréable ressemble à celle de l'essence de petit grain. Ce corps, qui a comme formule  $C_{30}H_{60}$ , paraît être identique au mélène,

Taira et Matsujima, au Japon, ont également décelé la présence de diterpènes dans les fusels oils de mélasse de canne.

Enfin Marvel et Hager ont trouvé dans le « Bauer oil », une matière insaponifiable, qui donnait à l'huile une coloration ambrée et une odeur désagréable rappelant celle de la pyridine. Cette substance, qui renfermait des traces de soufre, mais pas d'azote, n'a pu être identifiée, en raison de sa faible quantité et de l'absence de point d'ébullition fixe ; on a avancé qu'elle pouvait être constituée par des hydrocarbures du groupe des terpènes.

Schorigin et Savenkov (2) ont signalé la présence dans les fusels oils de Russie d'un hydrocarbure non saturé  $C_{15}H_{28}$  (point d'ébullition 80-81° sous 5 mm) et de 3 hydrocarbures isomères saturés  $C_{15}H_{32}$  (points d'ébullition 128-130°, 117-118° et 106-107° sous 12 mm), et qui paraissent être des sesquiterpènes bicycliques.

### Matières fixes : extrait sec et cendres.

Les alcools d'industrie, généralement conservés dans des récipients métalliques, ne renferment pas de matières fixes en solution. Les alcools de bouche, au contraire, étant le plus souvent logés dans des tonneaux en bois, dissolvent une certaine quantité de principes tanniques et résineux. D'autre part, les eaux-de-vie livrées à la consommation sont fréquemment colorées au caramel et édulcorées à l'aide d'une légère addition de sucre ou de glycérine. Elles peuvent aussi recevoir des sauces, dans lesquelles les matières fixes dominent.

Il est intéressant de connaître la quantité de résidu sec, ainsi que la nature des matières extractives, qui concourent à la formation du bouquet et peuvent donner de précieuses indications sur l'origine du produit examiné.

Quantin a signalé depuis longtemps que l'examen de l'extrait sec des rhums fournirait des bases d'appréciation plus précises que la détermination de la partie volatile seule. Plus récemment, Valaer a reconnu que cet examen constituait le moyen le plus sûr de préciser la provenance des divers rhums que l'on rencontre sur le marché américain.

Les rhums de consommation renferment un taux d'extrait relativement

(1) Il y aurait toutefois lieu de faire une exception pour certains types de rhum, tel le « cœur de chauffe » de la Martinique, qui possède un parfum prononcé de genièvre.

(2) J. Gen. Chem. Russ., IX, 1437, 1936.



élevé. M<sup>me</sup> Moroy (1) signale, par exemple, pour les rhums consommés en France que les 2/3 des échantillons analysés au Laboratoire du Ministère de l'Agriculture en 1935 avaient un extrait compris entre 4 et 6 gr par litre. Partridge (2), en Angleterre, a trouvé, pour 43 rhums d'origines diverses, un taux variant de 3 à 13 gr par litre. Rocques, examinant, en 1926, 27 rhums des colonies françaises tels qu'ils sont au moment de leur embarquement, c'est-à-dire colorés au caramel et ayant séjourné quelques mois en fûts de chêne brûlés, a constaté que l'extrait variait de 1.44 à 9.0 gr. par litre pour les produits de la Martinique et de 2.48 à 16.18 gr. pour ceux de la Guadeloupe.

Certains types de rhums peuvent toutefois atteindre des chiffres sensiblement plus élevés. Ainsi, Valaer a trouvé jusqu'à 22 gr. d'extrait par litre dans des rhums de Cuba et 30 gr. dans ceux de Demerara. Il s'agit alors de produits non seulement colorés au caramel, mais ayant encore reçu des quantités importantes de matières étrangères (jus de fruits, sauces, etc.).

Les rhums non colorés artificiellement et seulement vieillis en fûts ont un taux d'extrait bien moindre. Valaer, aux Etats-Unis, a constaté que l'extrait sec pouvait atteindre, au bout de 2 ans de conservation en fût, 1-2 gr. environ par litre. Des analyses effectuées au laboratoire du Service de l'Agriculture de la Martinique ont donné pour des rhums de vesou non additionnés de caramel et vieillis en fûts de chêne brûlé (en gr. par litre) :

2 ans .....	2.40
4 ans .....	4.11
5 ans .....	6.28
8 ans .....	11.05

Les autres eaux-de-vie ont, en général, un extrait sec notablement inférieur à celui du rhum. S'il varie d'ordinaire pour les Cognacs du commerce entre 6 et 12 gr. par litre, il dépasse rarement 1 à 2 gr. dans les kirchs, les eaux-de-vie de marc et de cidre. Les eaux-de-vie des Charentes servant à la préparation des marques commerciales de Cognac ont elles-mêmes un taux d'extrait compris entre 0.5 et 3 gr.

On peut signaler comme principaux constituants de l'extrait sec les substances suivantes :

*Caramel.* — Le caramel est constitué, ainsi que nous l'avons vu, par un mélange d'iso-saccharosane et de matières humiques. La coloration du rhum est habituellement due, en totalité ou en partie, au caramel. Il faut en excepter toutefois les rhums fabriqués aux Etats-Unis, et certains types de rhums de Cuba et des colonies françaises.

*Tanins.* — Le tanin des rhums provient du bois des tonneaux et, dans certains cas, du traitement de l'eau-de-vie au moyen de copeaux de chêne brûlés. La teneur en tanin varie beaucoup suivant la durée du vieillissement et aussi l'état des récipients (neufs ou usagés, brûlés ou non brûlés). Dans les rhums non additionnés de caramel, la coloration est due en général uniquement aux principes tanniques dissous, lesquels constituent la plus grande partie de l'extrait sec des rhums vieillis en fûts et n'ayant pas reçu d'ingrédients étrangers.

Un excès de tanin donne aux spiritueux un goût spécial désagréable, dit boisé. Aussi, dans le cas des eaux-de-vie fines, évite-t-on d'utiliser des fûts neufs et préfère-t-on compléter la coloration au moyen d'une addition de caramel.

*Sucre.* — Dans le but de donner plus de moelleux à l'eau-de-vie avant de la livrer à la consommation, on l'additionne souvent d'un sirop de sucre. On ne dépasse pas en général la dose de 0.5 % de sucre, sauf s'il s'agit de masquer un défaut naturel du spiritueux. Au bout de quelque temps, le saccharose subit l'inversion, et l'on trouve dans l'eau-de-vie un mélange de sucres réducteurs et de saccharose. Windisch (3) a rencontré dans les échantillons de rhum qu'il a examinés des teneurs de 0 à 0.464 % de saccharose et de 0 à 0.277 % de réducteurs.

(1) Ann. Falsif. XXX, 160, 1937.

(2) Analyst XLVII, 772, 1932.

(3) Arb. Kais. Gesundh. VII, Bd. 2, 1892.



*Glycérine.* — Les eaux-de-vie de consommation sont parfois additionnées d'un peu de glycérine, en vue de leur donner du moelleux. De petites quantités de cette substance peuvent aussi se rencontrer normalement dans les spiritueux, par suite de l'entraînement de la glycérine de fermentation par la vapeur d'eau. Ordonneau en a notamment trouvé dans le cognac, à la dose de 4.38 gr. par hl. d'eau-de-vie.

*Acides fixes.* — Parmi les acides fixes entrant dans la composition de l'extrait, on peut distinguer l'*acide succinique* et parfois l'*acide lactique*, produits de la fermentation alcoolique, entraînés en petite quantité par la vapeur d'eau au cours de la distillation ; les *principes acides* dissous par l'alcool à partir du bois des futailles, au cours du vieillissement ; les *acides apportés par les sauces* et ingrédients divers ajoutés au rhum en vue d'améliorer ou de modifier le bouquet. Au nombre de ces derniers, on a signalé notamment l'acide citrique, fourni par certains jus de fruits (ananas, oranges, etc), et l'acide tartrique, qui se rencontre, d'après Quantin, accompagné de tartrate et de sulfate de potasse, dans certains rhums colorés à l'aide de vin de Malaga noir.

On ajoute aussi parfois au rhum de l'*acide sulfurique*, en vue de favoriser la formation des esters : Valaer cite le cas d'un rhum de Montevideo (Uruguay), dont l'acidité fixe, qui atteignait 31.6 gr. (en acide acétique) par hl. d'eau-de-vie à 52°, était due uniquement à l'acide sulfurique. Le pH de cette eau-de-vie descendait à 2.8, alors qu'il est habituellement compris pour les rhums entre 4 et 6.

*Huiles essentielles.* — On utilise assez souvent dans certains pays, pour communiquer au rhum un bouquet spécial, diverses épices et aromates (cannelle, muscade, fèves Tonka, girofle, vanille, noix d'arec, etc), renfermant des essences peu volatiles et des terpènes, que l'on retrouve dans l'extrait sec.

*Matières minérales.* — Les matières minérales rencontrées dans les eaux-de-vie proviennent des appareils de distillation, de l'eau employée pour la dilution ou des récipients de conservation.

Les acides des moûts peuvent attaquer le métal des appareils distillatoires, et il passe dans l'eau-de-vie une certaine quantité d'étain (serpentins en étain), de plomb (serpentins soudés avec un alliage d'étain et de plomb) et surtout de cuivre. C'est principalement quand on emploie des appareils neufs que l'attaque est prononcée. Le cuivre entraîné communique alors à l'eau-de-vie un goût désagréable et, s'il est en quantité notable, une coloration trouble. A la longue, il se forme un enduit qui empêche le métal d'être attaqué plus avant. Lorsque les appareils sont restés un certain temps en repos, il se produit du vert-de-gris, qui passe dans l'eau-de-vie si l'on n'a pas pris la précaution d'effectuer un nettoyage préalable, en distillant un peu d'eau avant la remise des appareils en service.

La présence des sels de cuivre et d'étain peut aussi provenir du séjour des eaux-de-vie dans des récipients anciennement étamés, et celle du zinc du passage dans des estagnons en zinc ou en tôle galvanisée.

D'après Hayes (1), les spiritueux, qui renferment tous à quelques exceptions près des sels de Cu, Pb et Sn quand ils viennent d'être fabriqués, se dépouilleraient de ces derniers au cours du vieillissement en fûts : les matières organiques extraites du bois se combineraient avec les sels métalliques, lesquels seraient précipités et se retrouveraient dans le dépôt de matières brunes, que l'on rencontre au fond des récipients.

Lorsqu'on utilise pour la dilution des spiritueux des eaux chargées en sels minéraux, le taux des cendres peut se trouver sensiblement augmenté. Le calcium des eaux calcaires se retrouve dans l'extrait sous forme d'acétate de chaux.

Mais, en général, c'est surtout au cours de la conservation des eaux-de-vie en tonneaux (particulièrement quand on applique un traitement à la chaleur),

(1) Chem. News IV, 117, 1861.



puis en bouteilles, que le taux de matières minérales s'accroît, par la dissolution des minéraux du bois et du verre (soude, potasse, chaux, fer).

Windisch a trouvé, pour des rhums de diverses origines, des taux de cendres de 1 à 20 gr. par hl. Dans le cas de rhums conservés en bouteilles pendant des périodes variant de 1 à 22 ans, Strunk a dosé de 4.8 à 35.6 gr. de matières minérales par hl. d'eau-de-vie. Valaer a signalé le cas d'un rhum de l'Uruguay, qui contenait jusqu'à 140 gr. de cendres (sulfate de soude) par hl.