

CHAPITRE XV

ANALYSE DES SPIRITUEUX (1)

Les procédés utilisés pour le classement et l'appréciation des eaux-de-vie peuvent se ranger en deux grands groupes : les méthodes organoleptiques, qui consistent à examiner l'odeur et la saveur des produits, et les procédés physico-chimiques, par lesquels on effectue le dosage des divers constituants : alcool éthylique, matières extractives (sucre, tanin, cendres, etc) et matières volatiles étrangères à l'alcool éthylique (aldéhydes, acides volatils, esters, alcools supérieurs).

« La dégustation, écrivent Girard et Cuniasse (2), était anciennement le seul procédé employé pour apprécier la valeur des vins et des spiritueux. Ce procédé semblait alors suffisant pour découvrir les falsifications en usage. On ne trouvait, en effet, que des boissons plus ou moins agréables selon la finesse des crus et la réussite des récoltes ; mais presque toutes étaient naturelles, et les quelques falsifications en usage étaient trop grossières pour échapper au dégustateur expérimenté, dont le principal but était de classer les vins et les spiritueux, selon leur valeur et leur origine. Dans les spiritueux, il était possible de déterminer approximativement la quantité d'alcool qu'ils contenaient et de retrouver l'alcool industriel, alors très mal rectifié et d'un goût spécial, qui avait pu leur être ajouté ».

Mais avec la crise phylloxérique, qui détruisit une partie du vignoble français et réduisit à un chiffre insuffisant la production des eaux-de-vie de vin, le commerce commença à livrer à la consommation des spiritueux à base d'alcool d'industrie. La fabrication des spiritueux factices devint une industrie prospère et la falsification une science. Pour découvrir celle-ci, il fut alors nécessaire de recourir à l'analyse chimique, l'ancien procédé d'appréciation, la dégustation, continuant cependant à jouer un rôle des plus utiles dans l'interprétation des résultats fournis par l'analyse.

Dosage de l'alcool éthylique.

Anciennement, on avait imaginé divers procédés empiriques pour se rendre compte de la richesse alcoolique des eaux-de-vie. Le plus employé était la *preuve de Hollande* ou *essai à la perle*. On remplissait à moitié de liquide alcoolique un petit flacon de verre, dont on bouchait l'ouverture avec le pouce, et on le frappait vivement contre la cuisse. L'aspect des bulles qui se formaient à la surface du liquide et leur durée plus ou moins longue indiquaient le titre alcoolique. L'eau-de-vie faisait la perle, si sa teneur en alcool était aux environs de 50°, et les différentes dénominations en usage dans le commerce des alcools (preuve de Hollande, trois-six, quatre-cinq, cinq-six, etc...) représentaient les dilutions nécessaires pour obtenir la perle. Le trois-six, par exemple, était un spiritueux dont il fallait ajouter 3 volumes à 6 volumes d'alcool pour avoir environ 9 volumes donnant la perle : il correspondait à 85° centésimaux.

En Angleterre, la preuve la plus communément utilisée consistait à saturer une petite quantité de poudre à canon avec l'eau-de-vie à essayer, puis à appro-

(1) Marillier (Ch.) et Grosfille (I.) — Le contrôle chimique en distillerie. Paris, 1939.

(2) Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux. Paris, 1899.

cher une flamme. Si la poudre prenait feu, l'eau-de-vie était dite *proof* ou *over proof* ; dans le cas contraire, le spiritueux était *under proof*. Tous ces procédés étaient forcément peu précis.

A l'heure actuelle, la détermination du degré alcoolique se fait parfois en prenant la densité du liquide au moyen du pycnomètre ou de la balance de Westphal et en déduisant de la densité la teneur en alcool à l'aide de tables spéciales. Cette façon de procéder convient particulièrement lorsqu'on n'a à sa disposition que de petites quantités de liquide.

Plus souvent, on obtient directement le titre alcoolique au moyen d'aréomètres spécialement gradués, appelés *alcoomètres*. Il existe encore d'autres appareils : ébullioscopes et ébulliomètres, vaporimètre de Geissler, compte-gouttes de Duclaux, réfractomètre à immersion, etc., qui permettent de doser directement et rapidement l'alcool contenu dans les vins et les spiritueux, mais comme ils ne fournissent que des résultats approximatifs, on les utilise seulement dans des cas spéciaux, quand il s'agit par exemple de déterminer de petites quantités d'alcool (dosage de l'alcool dans les moûts, les vinasses, etc...). Le réfractomètre à immersion de Zeiss est cependant assez couramment employé aux Etats-Unis. Une table spéciale permet de passer de l'indice de réfraction au pourcentage d'alcool en volume.

Pour avoir des résultats d'une grande précision, il est préférable d'effectuer le dosage de l'alcool par voie chimique (Cf. chap. XVIII).

Alcoomètres.

On fait remonter l'origine de l'aréomètre à Ramnius, qui vivait sous Tibère et Caligula. Cet instrument a été perfectionné par Baumé, qui confia la construction d'un pèse-liqueur à Cartier, orfèvre, lequel le fit adopter sous son nom (arrêt du Conseil d'Etat et tables, 3 août 1771). L'appareil Cartier, en métal, fut remplacé officiellement en France par l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, en 1824; mais il continua cependant à être utilisé dans le commerce des eaux-de-vie et aujourd'hui encore il est employé dans certaines contrées (Amérique du Sud). Divers autres modèles d'alcoomètres sont en usage dans les pays étrangers; alcoomètres de Tralles (Allemagne, Italie), de Richter (Allemagne), de Sykes (Angleterre), de Gendar (Etats-Unis), etc...

Alcoomètre Gay-Lussac. — Cet instrument, en verre, est divisé en 100 parties, donnant directement le pourcentage d'alcool en volume (alcoomètre centésimal). Il est gradué en plongeant successivement l'appareil dans de l'eau distillée (point 0), dans de l'alcool absolu (point 100) et dans des mélanges connus d'alcool et d'eau (95, 90, 85... % d'alcool), à la température 15° C.

L'alcoomètre légal français, rendu obligatoire par la loi du 7 juillet 1881, est l'alcoomètre Gay-Lussac, corrigé par le Bureau National des Poids et Mesures, d'après les évaluations des densités des mélanges d'alcool et d'eau faites par Mendelejeff. La densité 15/15° (c'est-à-dire prise à 15° par rapport à l'eau à 15°) de l'alcool absolu, considérée par Gay-Lussac comme étant de 0.7947, a été trouvée par Mendelejeff égale à 0.79433 (pesées ramenées au vide), chiffre confirmé à un très faible écart près par les travaux des physiciens modernes (Young, Winckler, Merriman, etc...) (1). Il s'ensuit qu'il n'y a pas concordance absolue entre l'alcoomètre légal et le Gay-Lussac de 1824 : l'écart est maximum (0.43) pour les titres de 20 et 21°.

Les degrés de l'alcoomètre légal doivent être espacés d'au moins 5 mm., de façon à pouvoir être divisés en cinquièmes. L'échelle complète est divisée en 3 ou plus habituellement en 5 instruments, de manière à ne pas avoir des appareils trop longs et peu faciles à manier.

(1) Stastny et Renz, s'appuyant sur les travaux expérimentaux d'Osborne, McKeivey et Bearce (Bur. of Standards Bull. IX, N° 3, 1913), ont établi en 1927 des tables donnant les densités 15/15° et 15/4° des mélanges d'alcool et d'eau, ainsi que les différences existant entre les densités calculées de cette façon et celles indiquées par 5 tables classiques, dont la table légale française. Pour 100° ils donnent : densité exacte 15/15° 0.794292 et densité légale 0.794830, soit une différence de 0.000538, correspondant à 0.008. Aux richesses intermédiaires, les écarts sont plus importants : 0.000142, par exemple, pour le mélange à 2% d'alcool en volume, 0.000358 pour celui à 55 % (écart maximum).

L'alcoomètre de Gay-Lussac est employé à titre officieux presque partout et à titre officiel en Belgique, Suisse, Espagne, Portugal, Grèce, Turquie et les pays du Sud Amérique.

Alcoomètre Tralles. — Cet appareil diffère de celui de Gay-Lussac uniquement par la densité de l'alcool absolu (0.7948), qui représente le centième degré de l'échelle, et par la température de graduation : 15.56/4° (12° 4/9 Réaumur). Les indications fournies par les deux instruments ne sont pas sensiblement différentes : l'écart est de quelques dixièmes de degré tout au plus.

L'alcoomètre Tralles porte souvent un thermomètre soudé à la partie inférieure du flotteur, dont la cuve sert de lest. Le thermomètre donne, non pas les degrés thermométriques, mais la correction qu'il faut apporter à l'échelle Tralles pour la ramener à ce qu'elle serait à la température de 4°. Cette correction ne peut être qu'approximative, le coefficient de dilatation de l'alcool variant notablement avec la température.

Employé officiellement en Allemagne jusqu'en 1889, l'alcoomètre de Tralles est officiel en Italie et en Russie. Il a été remplacé en Allemagne, depuis le 1^{er} juillet 1889, par l'*alcoomètre pondéral de Richter*, gradué à la température de 15° C, en prenant comme poids spécifique de l'alcool absolu 0.79425. Cet instrument donne la richesse en gr. d'alcool pour 100 gr. de liquide. Les prototypes étalons allemands se composent de 6 alcoomètres, divisés en dixièmes de degré, permettant une approximation à un millième près. L'alcoomètre du Richter porte fréquemment un thermomètre.

Alcoomètre Cartier. — L'aréomètre de Cartier est gradué arbitrairement, en plongeant l'appareil dans une solution saturée de sel marin (point 0), à la température de 12°5 C (10° Réaumur), puis dans de l'eau pure (point 10) ; on divise l'intervalle en 10 parties égales et on continue la graduation au-dessus par traits équidistants. L'appareil marque 44° dans l'alcool absolu.

L'alcoomètre Cartier est encore utilisé dans de nombreux pays espagnols, ainsi qu'à Cuba, Saint-Domingue, Haïti.

C'est aussi d'après l'échelle de Cartier que sont gradués les *Bubble*, employés dans les pays anglais et à Surinam pour se rendre compte de la force alcoolique de liquides coulant à l'alambic. Ce sont de petites ampoules en verre, dont le volume et le poids sont réglés de façon à ce qu'elles demeurent immergées au centre des liquides alcooliques. Ces ampoules sont au nombre de 15, numérotées de 16 à 30, le numéro 30 correspondant à 20° Cartier, le numéro 29 à 21° Cartier, le numéro 28 à 22° Cartier, etc.

Vochmeter hollandais. — Cet alcoomètre, dû à Van Baumhauer, est utilisé en Hollande et dans les colonies hollandaises (Surinam, etc.). Il est divisé en 33 parties, le 0 correspondant à l'eau pure à 60° Fahrenheit (15°56 C) et le degré 10 représentant l'eau-de-vie de preuve (*Vocht proof*), à 53°62 G. L.

Hydromètre Sykes. — L'hydromètre de Sykes, usité en Angleterre et dans les colonies anglaises, est un aréomètre à poids et à volume variables, construit en cuivre argenté ou doré. Il est constitué par un flotteur sphérique surmonté d'une tige rectangulaire, divisée en 10 parties égales subdivisées chacune en dixièmes, et portant au-dessous une tige cylindrique. Neuf petits poids en cuivre, numérotés 10, 20... 90, pouvant être fixés sur cette dernière, accompagnent l'appareil. L'instrument sans poids marque 0 dans l'alcool fort ; chargé du poids le plus lourd, il marque 10 dans l'eau pure à 51° Fahrenheit (10°56 C.).

L'hydromètre Sykes n'indique pas la densité ni la richesse en alcool, mais le rapport qui existe entre le liquide examiné et un autre liquide alcoolique pris pour type et que l'on nomme « alcool de preuve » (*proof spirit*). On choisit le poids qui fait affleurer le niveau du spiritueux à essayer dans l'espace compris entre les divisions 0 et 10. On ajoute au chiffre du poids le nombre des divisions qui émergent, on note le degré Fahrenheit et, en se reportant aux tables de Sykes, on obtient le degré au-dessus (*over proof*) ou au-dessous de la preuve (*under proof*). Ce degré correspond au nombre de litres d'esprit de preuve que peut former un hectolitre du liquide examiné ; le nombre est supérieur à 100 lorsque le liquide est plus alcoolique que le type, et il est plus petit que

100 dans le cas contraire. Ainsi 40° O. P. signifie que 100 litres du spiritueux renferment autant d'alcool que 140 litres de « proof », et 40 U. P. qu'il faut 140 litres du spiritueux pour obtenir 100 litres de « proof spirit ».

Le *proof spirit* a été défini (Act du Parlement du 2 juillet 1816) comme étant un esprit qui, à la température de 51° F., a comme poids les 12/13 du poids d'un égal volume d'eau distillée (à 51° F), ce qui correspond, d'après les déterminations modernes, à une richesse de 57,029 % d'alcool en volume (Connah). On peut transformer les degrés Sykes en degrés centésimaux, en les multipliant par 100 : 175.35 (rapport de l'échelle centésimale à l'échelle Sykes) et en ajoutant (degrés O. P.) ou en retranchant (U. P.) du chiffre obtenu 57.029.

Hydromètre Gendar. — Cet alcoomètre, officiel aux États-Unis, est un appareil bicentésimal, marquant 0° dans l'eau à 15°56 et 200 dans l'alcool pur. L'esprit de preuve d'Amérique contient 50 % d'alcool en volume et correspond au degré 100 de la graduation Gendar. Deux degrés correspondent très sensiblement à un degré de l'échelle Gay-Lussac.

Nous donnons dans le tableau suivant, d'après M. J. J. Salleron (1), les correspondances entre la densité des mélanges d'eau et d'alcool et les différentes graduations alcoométriques. A signaler qu'en ce qui concerne la graduation Cartier, il a été publié de nombreuses tables, présentant d'importantes divergences entre elles.

Tableau des densités correspondant aux degrés des principaux alcoomètres.

Densités 15/15	Gay-Lussac 1881	Tralles	Richter	Sykes U. P.	Cartier
1.000.00	0	0	0	100	10.03
0.998.44	1	1	0.8	98.3	10.23
996.95	2	2	1.6	96.3	10.43
995.52	3	3	2.4	94.6	10.62
994.13	4	4	3.2	93.0	10.80
992.77	5	5	4.0	91.3	10.97
991.45	6	6	4.8	89.5	11.16
990.16	7	7	5.6	87.8	11.33
988.91	8	8	6.4	86.0	11.49
987.70	9	9	7.2	84.3	11.66
986.52	10	9.9	8.0	82.5	11.82
985.37	11	10.9	8.8	80.8	11.98
984.24	12	11.9	9.6	79.0	12.14
983.14	13	12.9	10.4	77.2	12.28
982.06	14	13.9	11.2	75.5	12.43
981.00	15	14.9	12.0	73.8	12.57
979.95	16	15.9	12.9	72.1	12.70
978.92	17	16.9	13.7	70.3	12.84
977.90	18	17.9	14.5	68.6	12.97
976.88	19	18.9	15.4	66.8	13.10
975.87	20	19.9	16.2	65.1	13.25
974.87	21	20.9	17.0	63.3	13.38
973.87	22	21.9	17.9	61.5	13.52
972.86	23	22.8	18.6	59.7	13.67
971.85	24	23.8	19.5	57.9	13.83
270.84	25	24.8	20.3	56.1	13.97
969.81	26	25.8	21.1	54.4	14.12
968.76	27	26.8	22.0	52.7	14.26
967.69	28	27.8	22.8	51.0	14.42
966.59	29	28.8	23.7	49.3	14.57
965.45	30	29.8	24.5	47.6	14.73
964.28	31	30.8	25.4	45.9	14.90

(1) Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, 5^e éd. Paris, 1923.

Densités 15/15	Gay-Lussac 1884	Tralles	Richter	Sykes	Cartier
963.07	32	31.7	26.2	44.1	15.07
961.83	33	32.7	27.0	42.3	15.24
960.55	34	33.7	27.9	40.6	15.43
959.23	35	34.7	28.7	38.9	15.63
957.86	36	35.7	29.6	37.2	15.83
956.45	37	36.7	30.5	35.4	16.02
954.99	38	37.7	31.4	33.6	16.22
953.50	39	38.7	32.2	31.8	16.43
951.91	40	39.7	33.1	30.0	16.66
950.36	41	40.8	34.1	28.3	16.88
948.72	42	41.8	35.0	26.5	17.12
947.05	43	42.8	35.9	24.8	17.37
945.35	44	43.8	36.8	23.0	17.62
943.61	45	44.8	37.7	21.2	17.88
941.83	46	45.8	38.6	19.4	18.14
940.02	47	46.8	39.5	17.6	18.42
938.17	48	47.8	40.5	15.9	18.69
936.29	49	48.8	41.4	14.1	18.97
934.37	50	49.8	42.3	12.3	19.25
932.41	51	50.8	43.3	10.6	19.54
930.41	52	51.8	44.2	8.8	19.85
928.37	53	52.8	45.2	7.1	20.15
926.30	54	53.8	46.1	5.4	20.47
924.20	55	54.0	47.1	3.7	20.79
922.09	56	55.8	48.1	2.0	21.11
919.97	57	56.8	49.0	0.2	21.43
<i>O. P.</i>					
917.84	58	57.8	50.0	1.6	21.76
915.69	59	58.8	51.0	3.3	22.10
913.51	60	59.8	52.0	3.0	22.46
911.30	61	60.8	53.0	6.7	22.82
909.07	62	61.8	54.0	8.5	23.18
906.82	63	62.8	55.0	10.3	23.55
904.54	64	63.8	56.0	12.0	23.92
903.24	65	64.8	57.0	13.8	24.29
899.91	66	65.8	58.1	15.6	24.67
897.55	67	66.8	59.1	17.3	25.05
895.16	68	67.8	60.2	19.0	25.45
892.74	69	68.8	61.2	20.8	25.85
890.29	70	69.8	62.3	22.5	26.26
887.81	71	70.8	63.4	24.2	26.68
885.31	72	71.8	64.4	26.0	27.11
882.78	73	72.8	65.5	27.8	27.54
880.22	74	73.8	66.5	29.6	27.98
877.63	75	74.8	67.7	31.3	28.43
875.00	76	75.8	68.8	33.0	28.88
872.30	77	76.8	69.9	34.8	29.34
869.65	78	77.8	71.1	36.5	29.81
866.92	79	78.8	72.2	38.3	30.29
864.16	80	79.8	73.3	40.1	30.76
861.37	81	80.8	74.5	41.8	31.26
858.54	82	81.8	75.7	43.6	31.76
855.67	83	82.8	76.9	45.4	32.28
852.75	84	83.8	78.0	47.1	32.80
849.79	85	84.8	79.2	48.9	33.33
846.78	86	85.8	80.5	50.6	33.88
843.72	87	86.8	81.7	52.3	34.43
840.60	88	87.8	82.9	54.0	35.01
837.41	89	88.8	84.2	55.8	35.62
834.15	90	89.8	85.5	57.6	36.24

Densités 15/15	Gay-Lussac 1884	Tralles	Richter	Sykes	Cartier
830.81	91	90.8	86.8	59.5	36.89
827.38	92	91.8	88.1	61.3	37.55
823.85	93	92.8	89.4	63.0	38.24
820.29	94	93.8	90.8	64.7	38.95
816.41	95	94.8	92.2	66.4	39.70
812.45	96	95.8	93.6	68.1	40.49
808.29	97	96.8	95.0	69.8	41.33
803.90	98	97.8	96.5	71.6	42.25
799.26	99	98.8	98.1	73.3	43.19
794.33	100			75.08	44.19

Nous reproduisons ci-après le tableau des correspondances entre le poids et le pourcentage d'alcool en volume à la température de 15°56 C. (60° F.), donné par le « Bureau of Standards » des Etats-Unis (1), pour les mélanges d'alcool et d'eau.

Correspondance entre les poids et les volumes d'alcool éthylique.

Alcool % en vol. 10°56	Alcool % en poids	Alcool % en vol. 15°56	Alcool % en poids	Alcool % en vol. 15°56	Alcool % en poids	Alcool % en vol. 15°56	Alcool % en poids
1	0.795	26	21.285	51	43.428	76	68.982
2	1.593	27	22.127	52	44.374	77	70.102
3	2.392	28	22.973	53	45.326	78	71.234
4	3.194	29	23.820	54	46.283	79	72.375
5	3.998	30	24.670	55	47.245	80	73.526
6	4.804	31	25.524	56	48.214	81	74.686
7	5.612	32	26.382	57	49.187	82	75.858
8	6.422	33	27.242	58	50.167	83	77.039
9	7.234	34	28.104	59	51.154	84	78.233
10	8.047	35	28.971	60	52.147	85	79.441
11	8.862	36	29.842	61	53.146	86	80.662
12	9.679	37	30.717	62	54.152	87	81.897
13	10.497	38	31.596	63	55.165	88	83.144
14	11.317	39	32.478	64	56.184	89	84.408
15	12.138	40	33.364	65	57.208	90	85.689
16	12.961	41	34.254	66	58.241	91	86.989
17	13.786	42	35.150	67	59.279	92	88.310
18	14.612	43	36.050	68	60.325	93	89.652
19	15.440	44	36.955	69	61.379	94	91.025
20	16.269	45	37.865	70	62.441	95	92.423
21	17.100	46	38.778	71	63.511	96	93.841
22	17.933	47	39.697	72	64.588	97	95.315
23	18.768	48	40.622	73	65.674	98	96.820
24	19.604	49	41.551	74	66.768	99	98.381
25	20.443	50	42.487	75	67.870	100	100.000

Degré apparent et degré réel.

Les indications données par les alcoomètres ne sont exactes que si le degré est pris à la température à laquelle les instruments ont été gradués, et si le liquide examiné est constitué uniquement par un mélange d'eau et d'alcool... Lorsque ces conditions ne sont pas réalisées, il est nécessaire d'apporter des corrections au *degré apparent*, pour obtenir la richesse alcoolique réelle du liquide, ou *degré réel*.

Correction de la température. — Pour l'usage de son alcoomètre, Gay-

(1) Bureau of Standards Circular N° 19, p. 18, 1924.

Lussac a établi une table spéciale, calculée de degré en degré, appelée « table de la force réelle des liquides alcooliques », donnant, aux diverses températures, le volume d'alcool pur contenu dans 100 volumes de spiritueux ramenés à la température de 15° (1). On obtient ainsi la *force réelle* du liquide, c'est-à-dire la proportion d'alcool par rapport à l'eau.

Mais si l'on veut avoir la *richesse alcoolique réelle*, c'est-à-dire la quantité d'alcool contenue dans un volume déterminé du liquide, il faut tenir compte de la dilatation ou de la contraction de volume que subissent les mélanges d'alcool et d'eau sous l'action de la température. Pour déterminer la richesse alcoolique, on devra donc multiplier la force réelle par le volume occupé par le liquide à 15° C. La table de Gay-Lussac porte, en dessous du chiffre qui donne la force réelle, l'indication du volume réel qu'occuperait 1 litre du liquide examiné s'il était à 15°.

En vue d'éviter ces calculs, la Régie française a dressé une table, dite « table des richesses alcooliques » (2), qui tient compte de la double correction ci-dessus. Elle donne le volume d'alcool pur à 15° qui se trouve contenu dans 100 volumes du spiritueux examiné, mesurés à la température à laquelle a été faite l'observation. Dujardin a établi une règle de corrections alcooliques graduée en dixièmes de degré, qui évite l'emploi de la table et rend la sensibilité des lectures plus grande, en évitant tout calcul lorsque l'on a à apprécier des fractions de degré par interpolation.

La table des richesses alcooliques est d'un usage très commode pour les besoins du commerce et de la Régie (détermination du volume d'alcool pur contenu dans un réservoir), mais, pour l'analyse des spiritueux (détermination de la composition chimique), la seule qui convienne est celle de la force réelle. C'est seulement à 15° que les chiffres des 2 tables sont identiques.

La confusion entre la table de la force réelle et celle des richesses alcooliques occasionne souvent des erreurs et des contestations. L'alcoométrie pondérale, employée en Allemagne depuis 1899 et préconisée à diverses reprises en France, notamment par Barbet dès 1893, ne présente pas les inconvénients de l'alcoométrie volumétrique, les poids d'alcool étant invariables quelle que soit la température.

Correction de l'extract sec. — Les eaux-de-vie de consommation renferment généralement des matières solides, dont la proportion dans certains cas peut atteindre 20 à 30 grammes par litre. Ces substances, donnant des solutions aqueuses dont la densité est supérieure à 1, augmentent la densité de l'eau-de-vie, de sorte que l'alcoomètre indique un degré apparent inférieur au degré réel. Pour déterminer ce dernier, plusieurs procédés peuvent être utilisés.

Dans la méthode officielle française, on mesure 250 cc. d'eau-de-vie à une température aussi voisine que possible de 15° C ; si le titre alcoolique atteint ou dépasse 65°, on prend seulement 200 cc. et on ajoute 50 cc. d'eau, tandis que s'il est inférieur à 50°, on distille 275 cc. On opère la réfrigération au moyen d'un serpentín en étain pur ayant au moins 1 m. de long, refroidi par un courant d'eau froide. Le distillat est recueilli dans un ballon jaugé de 250 cc., dans lequel on place 10 cc. d'eau. A l'extrémité du tube du réfrigérant, on ajoute, au moyen d'un caoutchouc, un tube de verre effilé, qui vient plonger dans l'eau placée au fond du ballon, de manière à assurer la condensation des produits de tête et notamment des aldéhydes. On pousse la distillation aussi loin que possible ; on amène à 250 cc. avec de l'eau distillée et on prend le titre alcoolique.

Le procédé par distillation, long et délicat, est utilisé couramment pour les vins et les bières. Mais, bien qu'officiel en France, il n'est pas très indiqué dans le cas des eaux-de-vie, à cause des pertes d'alcool qui peuvent se produire surtout dans les pays chauds.

b) *Procédé Tabarié.* — On prend le degré alcoolique du spiritueux à essayer,

(1) Il est d'ailleurs préférable d'éviter les corrections, qui amènent toujours des erreurs, en opérant exactement à 15°C. Les tables de correction, établies d'après le coefficient de dilatation de l'alcool, qui varie avec la température et le degré de l'alcool, ne peuvent en effet tenir compte de la dilatation ou de la contraction de l'alcoomètre.

(2) Guide pratique d'alcoométrie. Lib. administrative P. Oudin, Poitiers.

puis on évapore environ 200 cc. du liquide au bain-amrie, jusqu'à ce que tout l'alcool soit éliminé. On amène alors le résidu au volume primitif avec de l'eau distillée et on détermine la densité (au moyen du pichomètre ou de la balance hydrostatique). Si cette densité est égale à 1, le degré alcoolique observé était le degré réel ; si elle est supérieure à 1, l'excédent de densité est à retrancher de la densité correspondant au degré alcoolique primitif. La nouvelle densité ainsi obtenue correspond au degré réel.

Plus simplement encore, on obtient la densité du liquide alcoolique privé de ses matières extractives, en divisant la densité de l'eau-de-vie par celle du résidu dissous dans l'eau. On en déduit aisément le degré réel, au moyen des tables des densités des mélanges alcooliques.

Cette façon de procéder, simple et rationnelle, est préconisée par de nombreux auteurs (Rocques, Deerr, etc.).

c) *Formule de Blarez.* — On détermine la quantité de matières extractives par évaporation, et on corrige le degré alcoolique en appliquant la formule

$$A = a + E \times \alpha$$

où A est le degré réel, a le degré apparent, E la teneur en extrait sec (grs par litre) et α un coefficient variable avec le titre alcoolique.

Titre réel	Valeurs de α	Titre réel	Valeurs de α	
25	0.350	50	0.200	Si l'extrait renferme de la glycérine, α doit-être multiplié par 1.05.
30	0.300	55	0.179	
35	0.280	60	0.160	
40	0.250	70	0.151	
45	0.223	80	0.125	

On fait un premier calcul, en appliquant le coefficient au degré apparent trouvé, pris provisoirement comme réel, et en ajoutant le produit obtenu au degré apparent ; puis un deuxième calcul, en utilisant cette fois le coefficient correspondant au degré réel exact. Si la matière extractive ne dépasse pas 4 ou 5 grammes par litre, un seul calcul suffit.

On peut rapprocher de la formule de Blarez, celle proposée par Malavoine (1), valable pour les spiritueux dont le titre alcoolique est compris entre 30 et 70° :

$$Dr = Da + \frac{10 E}{Da}$$

où Dr est le degré réel, Da le degré apparent déterminé à l'aide d'un alcoomètre et E l'extrait sec déterminé par l'évaporation de 10 à 20 cc. du spiritueux.

Dosage des matières fixes

Extrait sec.

Pour effectuer le dosage de l'extrait sec, on prend 25 cc. de spiritueux que l'on verse dans une capsule de platine ou de verre exactement tarée. On évapore au bain-marie ou dans une étuve bien réglée à 105 ou 110°, et on refroidit au dessiccateur avant d'effectuer la pesée du résidu. Le poids obtenu est exprimé en grammes par litre d'eau-de-vie.

L'extrait peut aussi être obtenu par le vide. Pour cela, on utilise généralement des cloches à vide en verre, à fermeture rodée. On dispose les capsules renfermant le liquide alcoolique sur une plaque perforée, au-dessous de laquelle se trouve un récipient contenant de l'acide sulfurique monohydraté. Après 2 jours d'exposition sous le vide, on remplace l'acide sulfurique par de l'acide phosphorique anhydre et on laisse encore 2 jours. Avant d'ouvrir la

(1) Mitt. Lebensm. Hyg. XXII, 145, 1931.

cloche, on y laisse entrer de l'air, desséché au préalable par passage au travers d'une colonne de chlorure de calcium. Une différence entre le poids de l'extrait dans le vide et de l'extrait à chaud indique la présence de glycérine.

Lorsque le poids de l'extrait dépasse 1 gramme par litre, il est intéressant d'en faire un examen au moins sommaire, pour en reconnaître les principaux constituants : sucres, glycérine, caramel, tanin, etc...

Sucres.

Les seuls sucres qu'il y ait lieu pratiquement de rechercher dans les eaux-de-vie sont le saccharose et le sucre inverti.

La présence de l'alcool influant sur le pouvoir rotatoire des sucres, il est bon de l'éliminer par une distillation rapide et d'amener le résidu au volume primitif avec de l'eau distillée. La solution aqueuse est ensuite clarifiée, s'il y a lieu, au moyen de sous-acétate de plomb.

On s'assure, par un essai qualitatif avec la liqueur de Fehling, de la présence de sucres réducteurs. Si ceux-ci sont absents, on dose le saccharose par polarisation directe et, dans le cas contraire, par double polarisation, suivant les méthodes ordinaires. Les réducteurs sont dosés au moyen de la liqueur de Fehling.

Glycérine.

La présence de la glycérine en quantité un peu notable se reconnaît à la consistance de l'extrait sec, qui ne sèche pas. En chauffant celui-ci avec du bisulfate de potasse, on perçoit l'odeur caractéristique de l'acroléine.

Caramel.

On effectue le plus souvent la recherche du caramel par le *procédé d'Amthor*, qui repose sur la précipitation de cette substance par la paraldéhyde.

On introduit 10 cc. de l'eau-de-vie à examiner dans un flacon de 100 cc. et on ajoute 30 à 50 cc. de paraldéhyde, suivant la coloration plus ou moins intense, et environ 15 - 25 cc. d'alcool absolu. On mélange et on laisse reposer 24 h. S'il y a du caramel, il se forme un précipité plus ou moins foncé, qui adhère fortement aux parois du flacon. On décante le liquide surnageant, lave le précipité avec un peu d'alcool, puis on le dissout dans de l'eau chaude. Après filtration, on ramène la solution au volume primitif par évaporation.

En comparant au colorimètre la solution avec une solution de caramel de concentration connue, on a une évaluation de la quantité de caramel contenue dans l'eau-de-vie. Toutefois le chiffre obtenu n'est qu'approximatif, car la teinte des divers caramels est assez variable suivant la façon dont ils ont été préparés. Si la quantité de caramel est très faible, il est bon de concentrer d'abord l'eau-de-vie, en effectuant l'évaporation de préférence sous le vide, pour éviter la formation de produits de caramélisation.

Tanin.

On peut reconnaître la présence des matières tanniques aux colorations qu'elles prennent avec le chlorure ferrique ou au précipité qui se forme, après évaporation de l'alcool, avec une solution de gélatine.

Pour savoir si le tanin provient du chêne, on ajoute à 10 cc. de spiritueux goutte à goutte et sans agiter, une solution de 5 grammes de chlorure ferrique dans 100 cc. d'eau : il se produit une coloration noir azurée.

Colorants de la houille.

Dans le cas où l'on soupçonnerait la présence de ces colorants, très rarement employés d'ailleurs pour les eaux-de-vie, on les recherchera de la façon suivante :

Après évaporation de l'alcool, on ajoute au résidu de l'ammoniaque et on traite par de l'alcool amylique, qui s'empare des couleurs de la houille et d'un

peu de caramel. On lave l'alcool amylique et on l'évapore au bain-marie dans une petite capsule de porcelaine. Le résidu, additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré, est trituré avec une baguette, de manière à carboniser le caramel entraîné par le dissolvant. Il est ensuite repris par l'eau, et traité à nouveau par l'ammoniaque et l'alcool amylique. Celui-ci, après évaporation, laisse comme résidu les matières colorantes, suffisamment pures pour être révélées au moyen de leurs réactions caractéristiques et par des essais de teinture de laine en solution acide ou alcaline.

Cendres.

Pour le dosage des cendres, on porte l'extrait sec, contenu dans une capsule en platine, au fourneau à moufle, que l'on chauffe modérément.

Les eaux-de-vie renferment parfois de petites quantités de cuivre, fer, zinc et plomb, qui proviennent des appareils de distillation ou des récipients dans lesquels sont conservés les alcools. Pour effectuer la recherche de ces métaux, on traite les cendres par les méthodes ordinaires de l'analyse qualitative et quantitative. La présence de petites quantités de cuivre peut être décelée, par exemple, au moyen de la réaction de Maquenne et Demoussy (1), qui permet de retrouver 1 à 1.5 mgr. de cuivre dans un litre.

Dosage des matières volatiles autres que l'alcool éthylique

La méthode qui donne les indications les plus détaillées sur la nature et les proportions des matières volatiles autres que l'alcool éthylique contenues dans les eaux-de-vie est celle de la distillation fractionnée.

Elle consiste à distiller le liquide alcoolique, au moyen d'appareils spéciaux de laboratoire (tubes de Wurtz, Lebel et Henninger, Glynski, Otto ; colonnes de Claudon et Morin, Savalle, etc.), en fractionnant les produits volatils de 10 en 10 degrés. Chacune des portions est ensuite redistillée, en mettant de côté les parties qui ont un point d'ébullition fixe. Les portions intermédiaires sont réunies à la partie supérieure, pour être redistillées ensemble, et l'on fractionne à nouveau les portions qui n'ont pas donné de point d'ébullition fixe, en les séparant encore. On arrive ainsi, après un certain nombre de distillations, à isoler les uns des autres les différents constituants, ou du moins à les obtenir avec un taux d'impuretés assez faible pour qu'il soit possible de les caractériser par leurs constantes physiques et leurs propriétés chimiques.

Cette méthode ne peut guère être appliquée que dans les laboratoires de recherches. Elle est, en effet, longue et délicate, et nécessite la mise en œuvre de quantités importantes du liquide à essayer. Dans la pratique courante, on se contente de doser les impuretés par fonctions chimiques : acides, aldéhydes, esters, alcools supérieurs, auxquels on ajoute le furfural et parfois l'alcool méthylique et les bases. La plupart des essais en usage n'ont d'ailleurs qu'une valeur conventionnelle, d'où la nécessité de suivre rigoureusement tous les détails opératoires indiqués, pour obtenir des résultats, sinon très exacts, du moins relativement constants et comparables.

Dans différents dosages, et notamment pour la détermination des aldéhydes, du furfural et des alcools supérieurs par les méthodes colorimétriques, il convient d'opérer dans des conditions de concentration alcoolique déterminées, la force alcoolique agissant sur la sensibilité des réactifs. Le titre de 50°, qui correspond à la richesse moyenne des eaux-de-vie, est celui généralement adopté. On amènera les spiritueux à ce degré, en les diluant avec de l'eau distillée, s'ils ont plus de 50°, ou en les renforçant avec de l'alcool pur (à 90°), s'ils ont moins de 50°. Pour déterminer les quantités d'eau ou d'alcool à ajouter, il faudra tenir compte de la contraction qui se produit lorsqu'on mélange l'alcool et l'eau. La formule générale :

$$x = 100 \frac{aD - Ad}{Ad' - a'D'}$$

permet de calculer quelle quantité x d'un alcool de degré a' et de densité d'

(1) C. R. CLXVIII, 439, 1919.

(à + 15°C) doit être ajoutée à 100 cc. d'un alcool de degré a et de densité d , pour porter celui-ci au degré A , correspondant à la densité D . Le volume du liquide obtenu est donné par la formule:

$$V = \frac{100 d + x d'}{D}$$

Si $a > A$, c'est-à-dire si l'on abaisse le degré par addition d'eau ($a' = 0$, $d' = 1$), et si $A = 50^\circ$, les formules précédentes deviennent :

$$x = 100 \frac{0.9343 a - 50 d}{50} = 1.868 a - 100 d \quad V = 2 a$$

et si $a < 50^\circ$:

$$x = \frac{50 d - 0.9343 a}{0.4238} \quad V = \frac{100 d + 0.9341 x}{0.9343}$$

On a dressé des tables spéciales, dites tables de mouillage et de remontage des alcools, qui permettent d'éviter les calculs précédents.

Il faudra évidemment tenir compte de la dilution, dans le calcul de la teneur en impuretés. Si I représente le poids de l'impureté trouvé pour l'alcool ramené à 50°, la teneur de l'alcool primitif à t° sera exprimée par la formule :

$$\frac{I \times V}{100}$$

Comme il est généralement convenu de calculer les impuretés pour 100 d'alcool absolu, afin de rendre comparables les spiritueux de titre différent, on aura cette proportion en appliquant la formule :

$$\frac{A \times 100}{t^\circ}$$

où A représente le poids d'impuretés par litre d'alcool à t° .

Acides.

Le dosage des acides s'effectue par simple titrage alcalimétrique, en employant généralement la phénolphtaléine comme indicateur. Les chimistes allemands utilisent cependant de préférence le rouge de méthyle en solution alcoolique à 0.1 % et de nombreux auteurs ont préconisé le remplacement de la phénolphtaléine par le rouge de phénol en solution aqueuse à 0.02 %

Il est intéressant de connaître non seulement l'acidité totale, mais encore l'acidité fixe et l'acidité volatile.

Pour déterminer l'acidité totale par la méthode officielle française, on opère de la façon suivante :

25 cc. d'eau-de-vie sont placés dans un large vase de verre à fond plat ; on ajoute 5 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 %. et l'on titre au moyen de potasse N/20. Le nombre de cc. de liqueur alcaline employés, multiplié par 0.12, donne l'acidité par litre exprimée en acide acétique.

Si l'eau-de-vie renferme une quantité sensible d'acide carbonique en solution, il faut, avant d'effectuer le dosage, la faire chauffer, jusqu'à commencement d'ébullition, au réfrigérant ascendant. Si le liquide est très coloré, comme c'est ordinairement le cas pour les rhums, on préparera, dans un vase identique à celui où l'on a placé l'échantillon à titrer, une solution aqueuse teintée au moyen d'une quantité convenable de brun Bismark, et l'on pourra ainsi, par comparaison, se rendre compte du moment où se produit le virage de l'indicateur (1).

(1) Il est encore préférable, le virage de la phénolphtaléine étant difficile à saisir, de faire l'essai à la touche, sur du papier de tournesol par exemple. Dès que l'auréole de la touche est franchement bleue, on arrête l'addition de liqueur alcaline.

Dans la *méthode officielle américaine*, on introduit environ 250 cc. d'eau bouillie, que l'on neutralise, dans une capsule de porcelaine. On ajoute 25 cc. du spiritueux à analyser et on titre au moyen de soude N/10, en utilisant comme indicateur environ 2 cc. de solution de phénolphthaléine.

Depuis quelques années, on détermine aussi parfois, notamment aux Etats-Unis, le pH de l'eau-de-vie, au moyen du potentiomètre. On obtient ainsi des indications intéressantes en ce qui concerne l'acidité libre et la présence éventuelle d'acides fortement ionisés (acide sulfurique, etc.).

L'*acidité fixe* est dosée sur l'extrait sec dans le vide. Dans la *méthode officielle française*, on évapore au bain-marie 25 cc. d'eau-de-vie, jusqu'à ce qu'il reste environ 5 cc., et on termine l'évaporation dans le vide. On redissout le résidu dans de l'eau distillée et on effectue le titrage comme ci-dessus.

Dans la *méthode officielle américaine*, on place 25-50 cc. du spiritueux à analyser dans une capsule de platine. On évapore au bain-marie jusqu'à siccité, puis on passe à l'étuve à 100° pendant 1 heure. Le résidu est repris avec 25-50 cc. d'alcool neutre ayant approximativement le même degré alcoolique que l'échantillon, et transvasé dans une capsule de porcelaine renfermant 250 cc. d'eau bouillie neutralisée. On effectue le titrage avec de la soude N/10 placée dans une burette graduée de 10 cc., et en employant 2 cc. de solution de phénolphthaléine comme indicateur.

L'*acidité volatile* est généralement obtenue par différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe. Il n'est pas indiqué de déterminer directement les acides volatils libres sur le liquide alcoolique préalablement distillé, car ces acides ne passent qu'à la fin de la distillation et avec difficulté, de sorte qu'une partie d'entre eux peut rester dans le résidu.

Pour préciser la nature des acides volatils, on peut employer la *méthode de Duclaux*, par distillation fractionnée :

100 cc. de spiritueux sont neutralisés exactement par une solution de soude N/20, puis distillés de façon à n'avoir que 10 cc. environ de résidu. Celui-ci, qui renferme tous les acides libres de l'eau-de-vie, est additionné de 40 cc. d'eau distillée et versé dans un matras jaugé de 100-110 cc. Les eaux provenant du lavage du ballon ayant contenu le résidu sont réunies à la solution précédente. On ajoute 1 cc. d'acide phosphorique et on complète à 110 cc. Le liquide ainsi obtenu est distillé en 10 fractions de 10 cc. chacune, que l'on recueille dans des tubes gradués.

On détermine l'acidité de chacune des fractions avec de l'eau de chaux (ou de baryte) N/50, en présence de teinture de tournesol comme indicateur. Soit a, b, c, d, le nombre de cc. d'eau de chaux nécessaires pour saturer la 1^{re}, la 2^e, la 3^e fraction. On divise chacun de ces nombres par le dernier, et on multiplie le résultat par 100 : on obtient ainsi les rapports en centièmes des acides passés dans les distillats. On pourra dresser une courbe, en portant en abscisses le nombre de cc. de distillat (10, 20, 30... 100) et en ordonnées les rapports correspondants. Chaque acide gras volatil possédant des rapports et une courbe caractéristiques, on déduira, par comparaison avec ceux fournis par l'eau-de-vie examinée, la nature des acides volatils de cette dernière.

Bordas et Raczkowski (1) ont établi des formules permettant de doser facilement, par la méthode de Duclaux, les acides volatils produits dans une fermentation alcoolique.

Les résultats fournis par la méthode sont toutefois peu précis quand il s'agit de plusieurs acides volatils en mélange, les rapports correspondant à des proportions déterminées de deux ou plusieurs acides donnés pouvant être analogues à ceux donnés par un mélange en proportions différentes de 2 ou plusieurs autres acides.

La méthode des *coefficients de répartition*, basée sur la répartition différente des acides gras en mélange entre l'eau et un solvant non miscible à l'eau, tel que l'éther éthylique (Behrens) ou l'éther d'isopropyle (Werkman), présente par rapport à celle de Duclaux divers avantages. Elle est plus rapide, plus

(1) J. Pharm. Chim. (6) VII, 479, 1898.

facile, plus précise et peut être utilisée pour un mélange d'acides volatils et d'acides fixes.

Le mode opératoire suivant a été indiqué par Osborne et Werkman (1), pour le dosage de 3 acides en mélange :

Prendre 100 cc. de la solution à analyser et en prélever 25 cc., que l'on titre avec de la potasse 0.1 N. Ajuster exactement l'acidité des 75 cc. restant entre 0.12 et 0.08 N. Introduire 300 cc. de la solution dans une boule de décantation de 100 cc., avec 60 cc. d'éther isopropylique. Secouer énergiquement pendant 1 minute, abandonner au repos pendant 3 minutes puis soutirer 25 cc. de la couche aqueuse, dont on dose l'acidité au moyen de potasse 0.1 N., en employant comme indicateur de phénolphthaleine. Opérer parallèlement et de la même façon sur 30 cc. de solution, que l'on traite avec 15 cc. d'éther isopropylique. Il importe que la température, au cours de l'opération, soit maintenue exactement à 25°.

Soit M , le nombre de cc. de potasse 0.1 N nécessaire pour neutraliser 25 cc. de la solution primitive, M_1 et M_2 le nombre de cc. de potasse nécessaires pour neutraliser 25 cc. de chacune des couches aqueuses obtenues en traitant 30 cc. de la solution d'une part avec 60 cc. et d'autre part avec 15 cc. d'éther isopropylique, on aura :

$$\frac{M_1}{M} \times 100 = K_1$$

$$\frac{M_2}{M} \times 100 = K_2$$

K_1 et K_2 étant les constantes du taux de répartition.

Les coefficients de répartition entre l'eau et l'éther isopropylique, aux concentrations de solvant ci-dessus indiquées, ont été déterminées par Osborne et Werkman pour les acides acétique a, propionique p et butyrique b :

	30 cc. de sol. + 60 cc. éther	30 cc. de sol. + 15 cc. éther
a	91.5	73.5
p	70.5	58.8
b	39.8	15.0

On obtiendra le pourcentage de chacun de ces 3 acides en mélange, en résolvant le système d'équations ci-après :

$$\begin{aligned} 0.915 a + 0.705 p + 0.398 b &= K_1 \\ 0.735 a + 0.588 p + 0.15 b &= K_2 \\ a + b + c &= 110 \end{aligned}$$

Enfin, différentes méthodes ont été élaborées, en vue de la recherche et du dosage de certains acides. On peut signaler notamment celles de Fincke (2), pour le dosage de l'acide formique, de Grossfeld et Battay (3), pour le dosage de l'acide butyrique, de Grossfeld et Miermeister (4), pour le dosage de l'acide laurique et des acides du groupe caprylique. La détermination des acides à poids moléculaire élevé présente un intérêt tout particulier, en raison du rôle important qu'ils paraissent avoir dans la constitution du bouquet des eaux-de-vie.

Dosage de l'acide laurique. — Distiller 500 cc. de spiritueux, placés dans un ballon de 1 litre, relié par un tube à boules à un réfrigérant de Liebig incliné, en chauffant le plus régulièrement possible. Arrêter la distillation, quand on a obtenu 450 cc. de liquide. Laver ensuite le réfrigérant et le chapiteau avec 50 cc. d'alcool, que l'on ajoute au distillat. Traiter alors celui-ci avec 5 cc. de KOH concentrée (75 cc. de KOH pour 100 cc.) et faire bouillir au réfrigérant ascendant pendant 1/2 heure. Evaporer jusqu'à siccité au bain-marie la solution saponifiée,

(1) Ind. Eng. Chem. (Anal. ed.) III, 284, 1931.

(2) Z. Unters. Nahr. Genussm. XXV, 599, 1913.

(3) Z. Unters. Lebensm. LXI, 129, 1931.

(4) Z. Unters. Lebensm. LVI, 187, 1922.

puis ajouter 25 cc. d'une solution tamponnée d'acétate de soude (obtenue en dissolvant dans de l'eau 25 gr. d'acétate de Na cristallisé, 5 cc. d'acide acétique glacial et 1 cc. d'une solution de phénolphthaleïne à 1% et en portant à 250 cc.). Le liquide, qui possède encore une réaction fortement alcaline, est neutralisé, en ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique dilué (à 30 %) jusqu'à coloration faiblement rosée, et on termine par l'addition de soude. Ajouter ensuite quelques gouttes de liqueur de soude 0.1 N. jusqu'à ce que la coloration rose apparaisse à nouveau et filtrer dans un bûcher de 100 cc., en introduisant une pincée de Kieselguhr pour faciliter la filtration.

Porter le filtrat à l'ébullition, et verser goutte à goutte 5 cc. d'une solution de sulfate de magnésie (150 : 1.000). On évite que la coloration rose ne disparaisse au cours du refroidissement, en ajoutant quelques gouttes de la solution d'acétate de soude. Au bout de 24 heures, après avoir marqué le niveau du liquide sur le bûcher, filtrer sur un creuset de Gooch garni d'amianté (préala-blement lavée avec une solution de laurate de magnésie), et sécher à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. le précité de laurate de Mg retenu sur le filtre. Peser et incinérer sur un brûleur à champignon et peser à nouveau.

La différence entre les deux pesées donne la quantité d'anhydride laurique, que l'on transforme en laurate de magnésie en multipliant par le facteur 1,105. Tout le laurate n'étant pas précipité au bout de 24 heures, il faut appliquer un coefficient de correction, pour tenir compte de la quantité restant en solution. Ajouter, en conséquence, au chiffre trouvé 0.0126 mg par cc. de solution. On calcule la quantité d'acide laurique à partir du laurate de Mg, en multipliant par le facteur 0.9472.

Dosage des acides gras intermédiaires (acides caproïque, pélargonique, caprylique, caprique). — Prendre 100 cc. de spiritueux et en distiller 95 cc. Ajouter au distillat 1 cc. de liqueur de potasse à 50 % et faire bouillir au réfrigérant ascendant pendant 1/2 heure, puis évaporer jusqu'à siccité au bain-marie. Reprendre le résidu avec 10 cc. d'eau. ajouter 1 goutte de phénolphthaleïne et neutraliser jusqu'à faible coloration rose, avec de l'acide acétique dilué (à 30 %). Ajouter suffisamment d'eau pour porter le volume du liquide à 50 cc. et mélanger avec 25 cc. d'une solution de sulfate de magnésie (15 gr. par litre). Au bout de 24 heures, filtrer et, pour 50 cc. de filtrat, ajouter en remuant 10 cc. d'une solution de sulfate de Cu tamponnée (renfermant par l. : 50 gr. d'acétate de soude cristallisé, 3,12 gr. de sulfate de Cu cristallisé et 5 cc. d'acide acétique à 20 %). Le lendemain, filtrer sur creuset de Gooch garni d'amianté, sécher le précipité à l'étuve et le peser.

Une certaine quantité de laurate restant en solution, il faut opérer une correction, en soustrayant du chiffre trouvé 0.7 mg. La quantité d'acides gras intermédiaires, évaluée en mg. d'acide caprylique par 100 cc. du liquide examiné, est obtenue en multipliant par le facteur 1.251.

Aldéhydes

Les aldéhydes peuvent être dosées au moyen de méthodes colorimétriques ou volumétriques. Ce sont les premières que l'on utilise le plus couramment dans l'analyse des eaux-de-vie. Toutefois, lorsque le taux d'aldéhydes dépasse 1 gr. par litre, on préfère les méthodes volumétriques. Quelques auteurs (Bonis) recommandent cependant, même en ce cas, la méthode colorimétrique, et conseillent de diluer le spiritueux avec de l'alcool neutre, avant de procéder à l'essai, de façon à abaisser sa concentration en aldéhydes au-dessous de 1 %.

Méthodes colorimétriques.

Il existe de nombreuses substances donnant avec les aldéhydes des réactions colorées, susceptibles d'être utilisées pour la recherche qualitative et le dosage des corps de ce groupe. On peut citer notamment : la fuschine bisulfitée (indiquée par Schiff), qui donne une coloration violette; le chorhydrate de métaphénylènediamine (préconisé par Windisch), qui fournit une couleur jaune avec fluorescence verte ; le nitroprussiate de soude (Bela de Bitto), qui donne une coloration jaune rouge à violet rouge ; l'hydroquinone en solution sulfurique (coloration jaune orangé) etc.

Certains phénols (acide phénique, a - naphtol, b - naphtol, résorcine, hydroquinone, pyrogallol, phloroglucine, galacal, etc) donnent des réactions colorées, qui varient suivant la nature des aldéhydes : on a proposé leur emploi pour la différenciation de celles-ci (Barbet et Jandrier, Istrati).

C'est la fuschine bisulfitee, ou bisulfite de resaniline, que l'on emploie le plus généralement pour le dosage des aldéhydes, sauf en Allemagne et en Suisse, où l'on utilise plutôt le chlorhydrate de métaphénylènediamine.

La recoloration, en présence des aldéhydes, de la fuschine préalablement décolorée par l'acide sulfureux a été signalée par Schiff en 1865 (réaction dite de Schiff), et préconisée par Schmidt, en 1881, pour déceler les traces d'aldéhydes, puis par Gayon (1), pour effectuer le dosage de celles-ci. Elle a été attribuée (Wieland et Schleuing (2), Rumpf (3) à l'action simultanée de SO_2 et de l'aldéhyde sur un acide para-fuschine-leucosulfonique jaune clair, avec formation d'un colorant violet soluble résistant à la décoloration.

La coloration violette demande 15 minutes environ pour atteindre le maximum d'intensité et, après avoir persisté un certain temps, elle disparaît graduellement. Il en est ainsi du moins dans le cas de l'aldéhyde acétique pure. En fait, la durée du développement de la coloration dépend de la nature des aldéhydes. Ainsi, Quantin (4), a observé que, dans le cas de certains rhums, le maximum d'intensité était obtenu au bout de 10 minutes, tandis que pour d'autres, il ne l'était qu'après 25 minutes. Il en résulte une indécision sur le laps de temps qu'il convient de laisser s'écouler avant de procéder aux observations colorimétriques, et une cause d'erreur à laquelle il est difficile d'échapper.

Des différentes aldéhydes que l'on peut rencontrer dans les eaux-de-vie, c'est l'aldéhyde acétique qui a le plus d'action sur la fuschine bisulfitee. Les autres développent, à poids égal, une intensité colorante moins grande. Les différences sont cependant assez faibles (sauf pour le furfurol (5) et l'aldéhyde butyrique), pour que l'évaluation de la somme totale des aldéhydes en aldéhyde acétique puisse être considérée comme voisine de la réalité, d'autant plus que cette dernière est de beaucoup celle qui prédomine dans les spiritueux.

La réaction est aussi influencée par les proportions relatives de fuschine et de gaz sulfureux, par la concentration alcoolique et par la température. La coloration est d'autant plus intense que le taux de fuschine est élevé et celui de SO_2 plus faible. S'il y a peu de SO_2 , le réactif se colore même en présence d'alcool pur : c'est ce qui se produit notamment avec le réactif de Gayon, surtout quand il a été préparé depuis un certain temps. L'élévation de la température favorise la réaction et peut, si elle est supérieure à 30°C , provoquer une coloration dans un alcool exempt d'aldéhydes. Il en est de même de la concentration alcoolique : aux concentrations très élevées, la réaction peut être positive en l'absence d'aldéhydes. C'est pourquoi il importera d'opérer sur l'échantillon et la solution type dans des conditions identiques de température (la méthode officielle américaine précise 15°C) et de concentration alcoolique (50° généralement).

Enfin, il y a lieu de signaler que l'intensité de la coloration obtenue n'est pas proportionnelle à la teneur en aldéhydes, ou du moins que cette proportionnalité n'existe qu'entre de très faibles limites. Il sera donc nécessaire d'amener les deux solutions à des intensité de coloration aussi voisines que possible.

Méthode officielle française (Gayon - Rocques) - Réactifs. — a) Solution titrée d'aldéhyde éthylique. On purifie d'abord de l'aldéhydate d'ammoniaque pur du commerce, en le broyant à plusieurs reprises dans un mortier avec de l'éther anhydre et en décantant chaque fois ce dissolvant. On fait ensuite sécher l'aldéhydate à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique. On pèse 1.386 gr. d'aldéhydate sec (quantité qui correspond à 1 gr. d'aldéhyde) ; on in-

(1) C. R. CV, 1182, 1887. Le réactif proposé par Gayon était composé comme suit : solution aqueuse de fuschine à 1/1000 1000 cc - bisulfite de soude à 30° Baumé 20 cc. - HCl pur et concentré 10 cc.

(2) Ber. Deut. Chem. Ges. LIV, 2527, 1921.

(3) Bull. Soc. Chim. LI, 508, 1932.

(4) C. R. 4. Cong. Chim. Appl. II, 241, 1900.

(5) 70 parties de furfurol donnent la même intensité colorante que 1 partie d'acétaldéhyde (J. Paul).

trouvent la matière dans un petit ballon jaugé de 100 cc., et l'on fait dissoudre à froid dans environ 50 cc. d'alcool pur à 95°. Quand la solution est opérée, on ajoute 22,7 cc. d'acide sulfurique normal dans l'alcool pur à 95°. Il se produit aussitôt un précipité de sulfate d'Am. On complète le volume à 100 cc. avec de l'alcool pur à 95° ; puis on ajoute, en plus, 0,8 cc. d'alcool, de manière à compenser le volume occupé par le sulfate d'Am. formé. On agite, on laisse déposer jusqu'au lendemain et on filtre. On a ainsi une solution d'aldéhyde à 1 % dans l'alcool pur à 95°. On la dilue ensuite avec la quantité d'alcool pur à 50° nécessaire pour obtenir une solution à 100 mg par litre d'alcool à 50°.

b) Solution de bisulfite de rosaniline. Dans un ballon jaugé de 250 cc. on verse : 30 cc. de solution de fuschine à 1/1000 dans l'alcool pur à 95°, 15 cc. de bisulfite de soude à 36° B. 30 cc. d'eau. On bouche le flacon, on agite et on laisse reposer pendant une heure. Au bout de ce temps, on ajoute 15 cc. d'acide sulfurique au 1/3, puis on complète à 250 cc. avec de l'alcool pur à 50°. Cette solution est légèrement colorée en jaune quand elle vient d'être préparée ; elle se décolore complètement au bout de quelque temps.

Mode opératoire. — On emploie des tubes à essai de 20 cc. de capacité, bouchés à l'émeril et portant un trait de jauge de 10 cc. On introduit dans un tube 10 cc de solution d'aldéhyde type à 0.100 par litre et dans un autre 10 cc. de l'alcool à essayer (distillé et amené à 50°). On ajoute dans chaque tube 4 cc. de réactif : on agite et l'on attend pendant 20 minutes. Au bout de ce temps, on procèdera à l'essai colorimétrique. Le liquide type est examiné au colorimètre sur une épaisseur de 10mm ; on détermine l'épaisseur de l'autre liquide nécessaire pour obtenir l'égalité de teinte. Si le liquide est peu coloré, on abaisse l'épaisseur du type à 5 mm., pour faire l'essai, puis on multiplie par 2 le chiffre lu.

Si l'intensité de la coloration était directement proportionnelle à la teneur en aldéhydes, la quantité des aldéhydes contenues dans l'échantillon de spiritueux serait donnée par la formule :

$$x = \frac{a \times H}{h}$$

où a représente la richesse de la solution type, H la hauteur de la solution type et h la hauteur de l'échantillon. Mais la proportionnalité n'existe que dans des limites très restreintes, lorsque la différence entre H et h n'est que de 3 ou 4 mm. pour des solutions types à 0.050 ou 0.100 (Girard et Cuniasse). La teneur réelle sera supérieure à la teneur ainsi calculée, si H est sensiblement supérieure à h et inférieure dans le cas contraire. Il conviendra alors de faire un ou plusieurs examens colorimétriques successifs, après avoir dilué avec de l'alcool pur à 50° soit le type, soit l'échantillon, de manière à rendre les colorations aussi rapprochées que possible.

En vue d'éviter les longues manipulations et les causes d'erreur produites par les dilutions successives, on a établi des graphiques qui donnent, pour un premier essai, le résultat corrigé. Il sera bon cependant de vérifier le chiffre ainsi obtenu, en l'utilisant pour faire une nouvelle dilution.

Cuniasse (1) a dressé des courbes pour les solutions types de 0.050 et 0.100, portant en ordonnées la teneur apparente calculée d'après la formule ci-dessus et en abscisses la teneur réelle. La méthode officielle française donne également quelques valeurs correspondant à divers épaisseurs de l'échantillon, pour permettre la construction d'une courbe de correction :

Epaisseur en dixièmes de mm.	Aldéhydes en gr. par hl. d'alcool à 100°	Epaisseur en dixièmes de mm.	Aldéhydes en gr. par hl. d'alcool à 100°
1000	4	69	25
400	9	54	30
250	12	42	35
167	15	34	40
100	20		

(1) Kling (A.) — Méthodes actuelles d'expertises employées au laboratoire municipal de Paris. T. IV : Alcools et spiritueux, par M. Cuniasse. Paris, 1922.

Bonis (1) indique des chiffres un peu différents pour l'établissement de la courbe :

Epaisseur en dixièmes de mm.	Aldéhydes en gr. par hl. d'alcool à 100°	Epaisseur en dixièmes de mm.	Aldéhydes en gr. par hl. d'alcool à 100°
5000	1.0	295	8.0
3000	1.6	280	10.0
1200	3.0	150	13.5
1000	3.6	120	16.3
830	4.0	100	20.0
670	4.6	90	23.0
500	5.6	82	26.0
400	6.6	75	29.0
340	7.4	72.5	30.0

Au delà de 30 gr d'aldéhydes par hectolitre d'alcool à 100°, Bonis conseille de diluer l'échantillon à examiner avec de l'alcool pur à 50° avant de procéder à l'essai colorimétrique, l'interprétation des lectures colorimétriques pour les intensités de coloration s'écartant sensiblement de celle du type étant difficile et pouvant donner lieu à des écarts importants suivant les opérateurs. Il recommande également que chaque chimiste établisse expérimentalement sa courbe de correction, les conclusions d'opérateurs différents pouvant être, en matière d'observations colorimétriques, légèrement divergentes.

Cette façon de procéder a permis à Bonis d'obtenir, même avec des eaux-de-vie de marc renfermant 300 gr et plus d'aldéhydes par hectolitre, des résultats ne présentant jamais, par rapport à ceux fournis par la méthode volumétrique de Rocques, d'écarts supérieurs à 1 %.

Le réactif de Gayon donnant parfois des colorations rosées avec un alcool exempt d'aldéhydes, on a proposé d'autres formules ne présentant pas cet inconvénient. Ci-après celle préconisée par Mohler (2) :

Solution de fuschine à 1/1000	30 cc.
Bisulfite de soude à 34 ° B	20 cc.
Acide sulfurique pur à 66° B.....	3 cc.
Eau distillée	200 cc.

Ce réactif doit être employé aussitôt après sa préparation, dans la proportion de 4 cc. pour 10 cc. de l'alcool à essayer. Quoique moins sensible que celui de Gayon, il permet encore déceler 1 : 100.000 d'aldéhyde ordinaire (au lieu de 1 : 500.000 avec le réactif de Gayon).

Comme il a été constaté que les réactifs à base de bisulfite de soude ne fournissent pas toujours, pour une quantité donnée d'aldéhyde, la même intensité de coloration, ce qui paraît provenir de ce que les solutions de bisulfite de même poids spécifique ne présentent pas la même composition, certains auteurs ont proposé de remplacer le bisulfite par une solution de gaz sulfureux, dont il est possible de déterminer exactement le titre par voie iodométrique. J. Paul (3) a préconisé un réactif constitué par 0.05 gr. de fuschine pure et 0.5 gr. de SO₂ dans 100 cc. d'eau, formule qui a été retenue dans la *méthode officielle américaine*, par ailleurs semblable à la méthode française.

Méthode officielle suisse (méthode Enz.) (4). — Ajouter à 10 cc. de distillat, ramené à 40°, 1 cc. de solution aqueuse fraîchement préparée de chlorhydrate de métaphénylènediamine (Merck) à 10 %. Agiter, laisser reposer 15 minutes, puis comparer la coloration obtenue avec celle de solutions types placées dans des éprouvettes de même diamètre.

Ces solutions se préparent de la façon suivante (maintenues à l'obscurité,

(1) Ann. Falsif. I, 86, 1908.

(2) C. R. CXI, 187, 1890.

(3) Z. Anal. Chem. XXXV, 647, 1896.

(4) Schweiz Lebensm. III, 341, 1917.

elles se conservent pendant des mois). Dissoudre 0.1 gr. de tropéoline 00 (Merck) dans 500 cc. d'eau. Laisser déposer et préparer, avec le liquide qui surnage le sédiment, les dilutions suivantes, correspondant aux quantités d'aldéhydes données en regard :

Eau distillée cc.	Solution-mère cc.	Teneur en aldéh. % en volume	Eau distillée cc.	Solution-mère cc.	Teneur en aldéh. % en volume
100	83.30	1.00	100	2.20	0.12
100	50.00	0.80	100	1.62	0.10
100	26.30	0.60	100	1.15	0.08
100	13.30	0.40	100	0.80	0.06
100	4.50	0.20	100	0.40	0.04
100	2.90	0.15	100	0.15	0.02

Si la teneur en aldéhydes est supérieure à 1 p. 1000 en vol., diluer avec de l'alcool à 40 ou à 96 %, exempt d'aldéhydes et répéter l'opération. D'après Muller (1), les résultats obtenus par cette méthode concordent avec ceux donnés par la méthode de Hoepner.

Méthodes volumétriques.

Les méthodes volumétriques utilisées pour le dosage des aldéhydes dans les spiritueux sont basées pour la plupart sur le principe que les aldéhydes se combinent au gaz sulfureux ou aux bisulfites, pour donner des composés d'addition. La quantité d'acide non combinée, après contact du spiritueux avec une solution titrée de SO_2 ou de bisulfite alcalin, est dosée par l'iode. Les résultats fournis par ces méthodes sont aussi sujets à des imprécisions, du fait que la réaction entre les aldéhydes et SO_2 est réversible, l'équilibre réalisé dépendant de la nature des aldéhydes, de la réaction du milieu (pH), de la température de la concentration de la solution et de l'excès de réactif.

Méthode officielle française (Rocques). — Réactifs : a) Solution de sulfite de soude. Faire dissoudre dans 400 cc. d'eau 12.6 gr. de sulfite de soude pur et sec, puis ajouter 100 gr. d'acide sulfurique normal et compléter le volume à un litre avec de l'alcool pur à 95°. S'il se dépose des cristaux de sulfate de soude, on filtre pour les séparer.

b) Solution d'iode. Solution d'iode N/10 dans l'iodure de potassium. 1 cc. de cette solution correspond à 0.0032 gr. d'acide sulfureux, ou à 0.0022 d'aldéhyde éthylique. On titre la liqueur de soude au moyen de la liqueur d'iode ; si le sulfite de soude employé est pur, 10 cc. de la première exigent 20 cc. de la seconde.

Mode opératoire. — Pour doser l'aldéhyde, on introduit, dans un ballon jaugé de 100 cc. à long col, la solution à titrer (10 cc. si elle renferme de 5 à 10 % d'aldéhyde, 20 cc. si elle contient de 2 à 5 % et 50 cc. si elle n'en contient que 1 à 2 %) ; on ajoute 50 cc. de solution de sulfite ; on complète le volume de 100 cc. avec de l'alcool à 50° pur ; on agite et on bouche solidement le ballon avec un bouchon de liège. On prépare un ballon témoin, semblable au précédent, dans lequel on introduit 50 cc. de solution de sulfite ; on complète également le volume à 100 cc. et l'on agite.

Les deux ballons sont placés dans un bain-marie chauffé à 50° ; on les y laisse pendant 4 heures, en maintenant cette température. Au bout de ce temps, on fait refroidir, on agite de nouveau et on prélève 50 cc. de chacun des deux liquides, sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux au moyen de la liqueur d'iode. Il faut avoir soin d'ajouter environ 50 cc. d'eau, puis un peu de solution d'amidon, sans quoi, en présence de l'alcool, la coloration finale est rouge-brun sale, au lieu d'être d'un beau bleu.

Soit A le nombre de cc. de liqueur d'iode exigés par les 50 cc. de liquide du

ballon témoin, et a le nombre de cc. exigés par le ballon contenant la solution aldéhydique ; la teneur en aldéhyde, par litre de cette dernière, sera :

$(A - a) \times 0.44$	si l'on a opéré sur 10 cc.
$(A - a) \times 0.22$	— 20 cc.
$(A - a) \times 0.088$	— 50 cc.

Méthode Jaulmes et Espézel (1). — Cette méthode est un perfectionnement de celle de Rocques, qui est rendue plus rapide d'après une étude systématique des conditions à remplir pour que les réactions soient complètes dans le minimum de temps.

Réactifs. — a) Solution bisulfite :

Sulfite de soude pur et sec	18.9 gr.
Acide sulfurique normal	150 cc.
Eau q. s. pour	1.000 cc.

b) Solution d'iode N/10

c) Solution tampon neutre :

Phosphate disodique	24 gr.
Acide sulfurique normal	25 cc.
Eau q. s. pour	1.000 cc.

d) Solution acide :

Acide chlorhydrique à 22° Baumé	250 cc.
Eau q. s. pour	1.000 cc.

e) Solution alcaline :

Acide borique	17.5 gr.
Soude normale	800 cc.
Eau q. s. pour	1.000 cc.

Mode opératoire. — Dans une fiole conique de 250 cc., mélanger 50 cc. de solution tampon neutre, 10 cc. de solution de bisulfite de soude et un nombre de cc. du liquide à analyser contenant de 0.01 à 0.03 gr. d'aldéhyde. Boucher le flacon, agiter et laisser reposer 20 minutes.

Ajouter 1 - 2 cc. d'empois d'amidon (à 2 p. 1.000), 100 cc. d'eau distillée et 10 cc. de solution acide. Puis verser, avec une burette, de la liqueur d'iode N/10, jusqu'à coloration bleue. Ajouter 1-2 cc. de phénolphlatéine et 100 cc. de solution alcaline. Titrer avec la liqueur d'iode jusqu'à réapparition de la couleur bleue. Si on a versé n cc. d'iode N/10, la quantité d'aldéhyde contenue dans la prise d'essai sera, en mgr, de $2.2 n$.

Méthode officielle américaine. — Réactifs : a) Solution d'hyposulfite de soude 0.05 N. Effectuer le titrage, au moyen d'une solution de bichromate de K 0.05 N., de la façon suivante. Introduire 20 cc. de la solution de bichromate dans une fiole bouchée à l'émeri et ajouter 5 cc. d'une solution d'iodure de K à 15 %. Ajouter 2.5 cc. de HCl et diluer avec 100 cc. d'eau débarrassée de CO₂, puis titrer immédiatement l'iode mis en liberté avec la solution d'hyposulfite, jusqu'à ce que la coloration jaune ait presque disparu. Ajouter 1 - 2 cc. d'indicateur d'amidon et continuer, en agitant d'une façon continue, l'addition d'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue.

b) Solution d'iode 0.05 N. Effectuer le titrage de cette solution au moyen de celle d'hyposulfite.

c) Solution de bisulfite de soude 0.05 N.

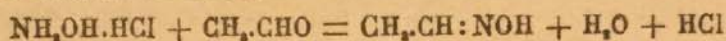
Mode opératoire. — Introduire dans une fiole d'Erlenmeyer 50 cc. de l'échantillon à analyser et ajouter 10 cc. d'eau, avec quelques fragments de carborundum pour obtenir une ébullition régulière. Distiller 50 cc. ou un peu plus dans une fiole à fermeture émeri, en utilisant un tube de délivrance plongeant dans 100 cc. d'eau bouillie. Au moyen d'une pipette, ajouter 25 cc. de la solution de bisulfite

(1) Ann. Falsif. XXVIII, 325, 1905.

et laisser reposer environ 30 minutes, en agitant de temps à autre. Introduire un excès (environ 30 cc.) de liqueur d'iode, titrer cet excès avec la solution d'hyposulfite et calculer en acétaldéhyde. 1 cc. de solution 0.05 N = 0.00011 gr. d'acétaldéhyde. La différence entre les 2 titrages d'hyposulfite (cc. de bisulfite 0.05 N, employés) $\times$ 0.00011 = gr. d'acétaldéhyde.

Remarques. — Introduire l'indicateur d'amidon seulement lorsque la coloration jaune de la solution d'iode a presque disparu. Comme la fin de la réaction approche, la solution prend une teinte violette plutôt que bleue. S'il y a un doute en ce qui concerne cette fin, ajouter un peu plus d'indicateur d'amidon. La production d'une couleur violet bleuâtre indique que le point n'est pas atteint. Faire toujours un essai à blanc sur la solution de bisulfite pour chaque dosage d'aldéhyde, en employant la même quantité de bisulfite et de liqueur d'iode que pour le traitement de l'échantillon de spiritueux.

Méthode Hoepner (1). — Cette méthode, utilisée par le monopole allemand, est basée sur la propriété que possèdent les aldéhydes de donner en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine des aldoximes, avec mise en liberté de HCl, qui est titré par la liqueur de soude.



Dans une fiole d'Erlenmeyer de 300 cc., on introduit 10 cc. de spiritueux ramené au titre alcoolique de 30°, puis 7.5 cc. d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %. On bouche le flacon, on agite avec soin et on laisse reposer pendant une demi-heure à la température du laboratoire. On titre l'acidité à la soude 0.1 N, avec l'indicateur méthylorange, jusqu'à virage au jaune faible. Il y a lieu de déterminer au préalable, par un essai à blanc, l'acidité propre des 100 cc. de chlorhydrate, que l'on défalque du chiffre trouvé. 1 cc. de soude N/10 correspond à 0.0044 gr. d'acétaldéhyde.

D'après Mariller, cette méthode ne serait pas recommandable pour les alcools à faible teneur en aldéhydes, mais conviendrait pour les liquides très impurs.

Furfurol.

Le dosage du furfurol, ou aldéhyde pyromucique, se fait avec de grandes garanties d'exactitude par colorimétrie, en utilisant la réaction très sensible de l'acétate d'aniline, indiquée par Jorissen en 1882. Ce réactif donne en présence du furfurol une belle coloration rouge grenadine, encore sensible si le furfurol est dilué à 1/10.000.000. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la teneur en furfurol. Elle présente aussi une certaine constance, de sorte qu'on peut se servir, si l'on a de nombreux dosages à effectuer, de types colorés, préparés par exemple avec une solution de safranine (méthode officielle Suisse).

Lorsque les spiritueux sont colorés, il convient d'effectuer leur distillation préalable.

Méthode officielle française. — On introduit dans un tube 10 cc. d'alcool ramené à 50°, 0.5 cc. d'aniline fraîchement distillée et 2 cc. d'acide acétique cristallisable exempt de furfurol. On fait, en même temps, un essai comparatif avec 10 cc. de liqueur typé renfermant 0.010 gr. de furfurol dans l'alcool pur à 50°. Au bout de 20 minutes, on examine comparativement les liqueurs au colorimètre, en donnant au type une épaisseur de 10 mm.

La teneur en furfurol par litre d'alcool à 50° est donnée par la formule $0.010 \times \frac{H}{h}$ où H est la hauteur du liquide type et h celle de l'échantillon.

L'acide acétique renfermant souvent du furfurol, ou du moins une substance donnant la même réaction avec l'aniline d'une part, et l'intensité de la coloration étant influencée d'autre part par la température (Tolman), on remplace dans la méthode officielle américaine l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, et on opère à la température constante de 15°C.

Méthode officielle américaine. — Réactifs : Solution type de furfurol :

Dissoudre 1 gr. de furfurol redistillé dans 100 cc. d'alcool à 95°. Préparer les types, en diluant 1 cc. de la solution précédente, avec de l'alcool à 50° (Les plus indiqués pour l'usage courant sont ceux renfermant 0.05, 0.10, 0.20, 0.25 et 0.30 de furfurol).

La solution concentrée de furfurol conserve sa force, mais non les solutions diluées.

Mode opératoire. — 10 - 20 cc. de spiritueux, préalablement distillé comme dans le cas du dosage des esters, sont dilués à 50 cc. avec de l'alcool à 50° exempt de furfurol. On ajoute 2 cc. d'aniline incolore et 0.5 cc. de HCl (poids sp. 1.125), et on maintient au bain d'eau à 15° pendant 15 minutes. On traite de la même façon les solutions types et on utilise pour l'examen colorimétrique celle dont la teinte se rapproche le plus de l'échantillon.

Esters.

On dose habituellement les esters, en effectuant leur saponification (après saturation des acides libres), au moyen d'une liqueur titrée de potasse ou de soude, et en déterminant ensuite la quantité d'alcali absorbée. Les résultats sont calculés en acétate d'éthyle, 1 cc. de potasse N/10 correspondant à 0.0088 d'acétate d'éthyle saponifié. Le titre alcoolique étant sans influence sur l'absorption de l'alcali, l'opération peut être faite sans dilution préalable du spiritueux.

Diverses causes d'erreur peuvent intervenir dans le dosage, qui conduisent à des résultats souvent irréguliers. D'après Duchemin et Dourlen (1), il se produirait, au cours de la saponification, une oxydation de l'alcool, sous l'action de l'oxygène de l'air, avec formation d'acide acétique, ce qui donnerait lieu à des écarts assez importants du chiffre de saponification suivant la durée et la vitesse de l'ébullition. Pour éviter cette cause d'erreur, les auteurs précédents ont proposé une méthode consistant à opérer la saponification dans le vide.

D'autre part, le chiffre de saponification est influencé par la présence des aldéhydes. Celles-ci se résinifient sous l'action des bases, ce qui amène une perte en alcali variable et détermine un titre final d'esters variable aussi, mais toujours trop élevé. Pour y remédier, Barbet et Jandrier (2) ont proposé d'employer comme saponifiant le sucrate de chaux, qui n'a pas d'action sur les aldéhydes. Cependant, d'après Mohler, la présence des aldéhydes ne fausserait d'une façon appréciable les résultats que si leur teneur dépasse 1 gr. par litre, ce qui se présente rarement. Dans ce cas, on pourrait d'ailleurs, comme le propose Rocques, se débarrasser au préalable des aldéhydes au moyen du phosphate d'aniline ou du chlorhydrate de métaphénylènediamine.

Enfin, d'après Tolman et Trescot (3), le caramel et le sucre inverti présents dans les spiritueux absorbent une quantité importante d'alcali. L'erreur provenant de ce chef pourrait atteindre 100 %, dans le cas d'eaux-de-vie fortement caramélisées. Il est en conséquence indispensable de distiller les spiritueux, avant de procéder à la détermination des esters.

Méthode officielle française. — Dans un ballon en verre dur de 150 cc., on introduit 100 cc. d'alcool à 50°, 2 grains de pierre ponce et 5 gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 %. On sature exactement les acides libres, au moyen d'une liqueur de soude N/10 (liqueur préparée fraîchement et exempte de carbonates) ; on ajoute ensuite 20 cc. de liqueur alcaline N/10 et on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant ; on laisse refroidir, puis on ajoute 20 cc. d'acide sulfurique N/10 et on titre l'excès d'acide par la soude N/10. Soit n le nombre de cc. liqueur N/10 employés, $n \times 17,6$ donne la teneur en esters (évalués en acétate d'éthyle) par hectolitre d'alcool.

Lorsque l'alcool à analyser renferme une proportion appréciable d'aldéhydes, on effectue la saponification par une ébullition de 2 heures avec une liqueur titrée de sucrate de chaux.

(1) Bull. Ass. Chim. XXIII, 109, 1903.

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

(3) J. Am. Chem. Soc. XXVIII, 1619, 1906.

Méthode officielle américaine. — Introduire 100 - 200 cc. de spiritueux à analyser dans un ballon, ajouter 12.5 - 25 cc. d'eau et distiller lentement 100 - 200 cc. (suivant le volume de l'échantillon pris), en utilisant la valve de mercure pour empêcher les pertes d'alcool. Neutraliser exactement l'acidité libre dans 50 cc. du distillat avec de la soude ou de la potasse 0.1 N, et ajouter un excès mesuré de 25 - 50 cc. de liqueur alcaline 0.1 N. Puis, faire bouillir au réfrigérant à reflux pendant 1 heure, et titrer avec de l'acide 0.1 N ; ou bien laisser la solution au repos pendant une nuit dans un flacon bouché, chauffer avec un condenseur tubulaire pendant 30 minutes à une température inférieure au point d'ébullition, refroidir et titrer. 1 cc. de liqueur alcaline 0.1 N = 0.0088 gr. d'acétate d'éthyle. Faire un essai à blanc, en employant de l'eau au lieu du distillat, et effectuer la correction nécessaire.

Matières azotées et bases.

Les matières azotées peuvent être déterminées en appliquant la méthode de Kjeldahl, comme l'a proposé Lindet, ou celle de Wanklyn et Chapman pour le dosage des matières azotées des eaux, ainsi que l'a préconisé Mohler.

Il est d'ailleurs rare que le dosage des bases figure actuellement dans les résultats de l'analyse courante. Vers la fin du siècle dernier, il était toutefois assez couramment opéré.

Procédé Lindet (1). — On traite 500 cc. ou 1 litre de spiritueux par 20 cc. d'acide sulfurique. On distille pour chasser l'eau et l'alcool, et l'on chauffe au bain de sable pour brûler les matières organiques. Au bout d'une heure de chauffage, on ajoute 0.5 gr. de mercure métallique et on chauffe jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide. On continue alors l'opération comme s'il s'agissait d'un dosage d'azote, c'est-à-dire que l'on étend d'eau distillée, ajoute une solution de potasse ou de soude, pour alcaliniser franchement le liquide, et quelques gouttes d'une solution de sulfure de potassium ou de sodium, qui précipite le mercure ; on distille l'ammoniac qui est recueilli dans une solution d'acide sulfurique titrée.

Les bases sont exprimées en ammoniacque. Morin a proposé le coefficient 100/23.5, pour calculer les bases bouillant de 178 à 180°.

Procédé Mohler. — Dans ce procédé qui permet d'obtenir séparément l'ammoniacque salin et des amides d'une part, l'ammoniacque des bases et des alcaloïdes d'autre part, on utilise pour caractériser l'ammoniacque le réactif de Nessler (iodure double de mercure et de potasse), lequel donne en présence de ce corps une coloration jaune brun.

On verse dans une fiole à fond plat 100 cc. du spiritueux à essayer ; on ajoute 2 cc. d'acide phosphorique à 45° B, puis on évapore jusqu'à disparition complète de l'alcool. On obtient ainsi un résidu contenant la solution phosphorique des bases, que l'on soumet au traitement préconisé par Wanklyn et Chapman.

Dans un ballon de 2 litres, on chauffe un litre d'eau distillée avec 20 gr. de carbonate de soude, puis on distille jusqu'à ce que le liquide condensé ne donne plus de coloration avec le réactif de Nessler. Après refroidissement, on verse dans le ballon le résidu de l'évaporation de l'alcool et on porte de nouveau à l'ébullition, en réglant le chauffage de façon que le liquide condensé s'écoule goutte à goutte. Dans cette opération, les bases sont décomposées en ammoniacque, qui distille avec l'eau et qui passe en général entièrement dans les 250 premiers cc. ; on s'en assure en traitant une petite portion de l'eau qui continue à distiller par le réactif de Nessler et, s'il y a encore de l'ammoniacque, on continue la distillation. Les liquides condensés sont réunis dans une éprouvette graduée et on note le volume.

Pour évaluer la quantité d'ammoniacque qui a passé à la distillation, on verse 50 cc. d'eau ammoniacale dans un tube de Nessler et, dans un autre tube semblable, 500 cc. d'eau distillée exempte d'ammoniacque. On ajoute deux tubes

(1) C. R. CVI, 280, 1888.

50 cc. de réactif de Nessler. Il se développe dans le premier une coloration jaune brune limpide proportionnelle à la teneur en ammoniacque. On fait alors couler dans le second tube, goutte à goutte, une solution titrée de chlorhydrate d'ammoniacque renfermant 0.1 gr. d'ammoniacque par litre. On arrête l'écoulement à l'identité de coloration et l'on fait un ou plusieurs nouveaux essais en versant cette quantité dans le tube avant l'introduction du réactif de Nessler, jusqu'à ce que l'on obtienne une parfaite égalité de coloration. Si X représente le nombre de cc. de solution titrée employée et V le volume du liquide condensé, la teneur en ammoniacque, en gr. par litre, sera :

$$X \times 0.0001 \times \frac{V}{50} \times 10 = 0.00002 X V.$$

On obtient ainsi le poids de l'ammoniacque salin et des amides. Pour avoir l'ammoniacque des bases pyridiques et des alcaloïdes, on ajoute au résidu restant dans le ballon 80 cc. d'une solution renfermant par litre 8 gr. de permanganate de potasse et 200 gr. de potasse. On reprend la distillation en recueillant 250 cc. de liquide environ, et on opère comme précédemment.

Lorsque les eaux-de-vie renferment une certaine quantité d'extrait, il arrive que, pendant la distillation, l'action de l'alcali sur les matières sucrées détermine la formation de matières ulmiques ; l'eau distillée se colore alors en jaune citron trouble par le réactif de Nessler. Il faut prendre garde de ne pas attribuer cette coloration à la présence de l'ammoniacque. Mohler a fait remarquer que dans le cas de l'ammoniacque, l'intensité de la coloration est maxima en quelques secondes, tandis que la coloration due aux composés volatils provenant de l'action de la potasse sur les matières sucrées ne se produit qu'au bout d'une demi-minute. Il sera en conséquence nécessaire d'observer l'intensité de la réaction immédiatement après l'addition du réactif de Nessler.

Alcools supérieurs.

Le dosage des alcools supérieurs est celui qui présente le plus de difficultés, car on ne possède pas, pour ce groupe d'impuretés, de réaction colorée nette et sensible, ni de méthode volumétrique ou pondérale précise et facilement applicable.

Le procédé qui paraît être actuellement le moins imparfait est basé sur le fractionnement très soigné des produits de la distillation (méthode Lindet, par exemple), mais comme il exige un grand volume de l'échantillon (correspondant à 10 - 20 litres d'alcool absolu), il est rarement applicable dans la pratique, où l'on dispose au maximum de 1 litre de liquide. Les différentes méthodes plus ou moins empiriques que l'on a proposées pour l'analyse courante ne donnent pas des résultats d'une bien grande exactitude. Les plus employées sont les méthodes colorimétriques de Mohler-Rocques et de Komarowky, et les méthodes volumétriques de Röse et d'Allen-Marquardt, diversement modifiées.

Méthodes colorimétriques.

Ces méthodes sont basées sur la formation de produits colorés, par suite de l'interaction des alcools supérieurs et des aldéhydes cycliques en présence d'acide sulfurique concentré. D'après Von Fellenberg (1), les alcools supérieurs seraient convertis par l'acide sulfurique en hydrocarbures non saturés, qui se combinent ensuite à l'aldéhyde pour donner des produits colorés. En fait, le mécanisme de la réaction serait plus compliqué, selon Bleyer, Diemair et Frank (2).

La réaction n'est pas spécifique des alcools supérieurs. Elle se produit d'une façon générale d'une part avec les hydrocarbures non saturés et leurs dérivés, d'autre part avec les diverses substances qui, traitées par l'acide sulfurique concentré, sont converties en hydrocarbures non saturés. Pourront en conséquence participer à la réaction certaines aldéhydes, les cétones, les acétones,

(1) Mitt. Lebensm. Hyg. I, 311, 1910.

(2) Z. Unters. Lebensm. LXVI, 369, 1933.

les terpènes. Il importera évidemment d'éliminer ces substances, pour effectuer le dosage des alcools supérieurs.

Dans la forme primitive de la méthode, l'eau-de-vie était traitée par l'acide sulfurique monohydraté seul, lequel donne à chaud au contact des impuretés de l'alcool éthylique une coloration variant du jaune au brun foncé. Cette réaction, signalée par Dumas, a été utilisée par Savalle pour la détermination rapide des impuretés des alcools (*essai de Savalle*). Elle a été appliquée au dosage des alcools supérieurs, après élimination des aldéhydes, par Mohler, Girard et Rocques, et elle constitue encore aujourd'hui la méthode officielle française.

Saglier, pour augmenter la sensibilité de la réaction, a proposé d'ajouter au mélange d'alcool et d'acide quelques gouttes d'une solution de furfurool, réactif déjà utilisé par Udransky (1) pour déceler le fusel oil. Komarowsky (2) ayant observé que les divers échantillons d'eau-de-vie ne donnaient pas une coloration régulière avec le furfurool, remplaça celui-ci par l'aldéhyde salicylique, dont la teinte, jaune clair avec l'alcool pur, passe au rouge plus ou moins foncé en présence des alcools supérieurs. Depuis lors, diverses autres aldéhydes ont été utilisées ; aldéhydes benzoïque, paraoxybenzoïque, p - diméthylamino-benzoïque, vératrique, vanilline, ce serait l'aldéhyde p. diméthylamino-benzoïque qui donnerait avec les alcools supérieurs la réaction colorée la plus sensible et la plus régulière (Bleyer, Diemair et Frank).

Plusieurs procédés ont été indiqués, pour éliminer des spiritueux les produits donnant avec les aldéhydes cycliques les mêmes réactions colorées que les alcools supérieurs. On a proposé notamment de traiter les eaux-de-vie avec le phosphate acide d'aniline (Mohler), le chlorhydrate de m - phénylénediamine (Girard et Rocques), le p - sulfonate de phénylhydrazine (Schidrowitz et Kaye), qui forment avec les aldéhydes des combinaisons stables, que l'on peut séparer ensuite par distillation. Mais le moyen le plus efficace paraît être de saponifier l'eau-de-vie en présence d'oxyde d'argent : les aldéhydes se trouvent ainsi résinifiées et les terpènes décomposés (Fellenberg).

Les méthodes colorimétriques utilisées pour le dosage des alcools supérieurs présentent plusieurs causes d'erreur. L'intensité de la coloration développée dépend, en effet, de nombreux facteurs : concentration du spiritueux en alcool éthylique, quantités d'aldéhyde et d'acide sulfurique employées, température à laquelle a lieu la réaction (degré de température atteint et durée du chauffage), surtout nature des alcools supérieurs constituant le fusel oil des eaux-de-vie. De plus, pour un alcool supérieur donné, cette intensité n'est pas proportionnelle à la teneur en ce produit, sauf entre des limites très étroites.

Les colorations fournies par le réactif sulfurique seul seraient dans les rapports suivants, pour divers alcools supérieurs en solution à 1 p. 1000 dans l'alcool pur à 50 %, d'après Mohler :

Alcool caprylique	11
— isobutylique	10
— oenanthylique	7
— amylique	3
— propylique	0

Rocques a constaté que le rapport entre les intensités de coloration développées respectivement par l'alcool amylique et par l'alcool isobutylique en solution dans l'alcool éthylique pur à 67°7, variait avec le taux des alcools supérieurs, mais était en moyenne de 6/10.

Avec le réactif de Saglier (10 gouttes de furfurool à 1/1000 par cc. de spiritueux ramené à 50°), les intensités de coloration seraient les suivantes (Saglier) :

Alcool isobutylique	10
— isoamylique	4.5
— butylique normal	1
— isopropylique	0.5
— propylique	0

(1) Z. f. Phys. Chem. XII, 355, 1889.

(2) Chem. Ztg. XXVII, 1026, 1903.

Von Fellenberg, avec le réactif de Komarowsky, a trouvé :

Alcool isobutylique	10
— amylique	3.37
— propylique normal	0.31
— butylique normal	0.23
— isopropylique	0.20

Penniman, Smith et Lawshé ont représenté dans le graphique ci-après les intensités relatives de coloration fournies, avec divers réactifs, par les alcools supérieurs en solution alcoolique à 1 p. 1.000.

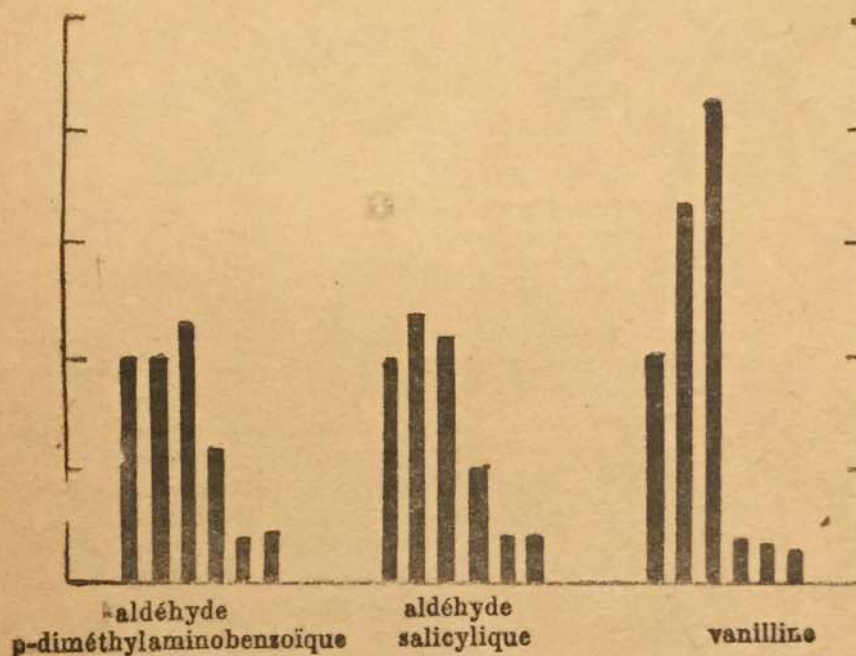


FIG. 48. — Intensités de coloration relatives.

Sur le graphique, les alcools supérieurs figurent dans l'ordre suivant : alcools i-amylique, n-amylique, i-butylique, n-butylique, i-propylique, n-propylique.

Avec l'aldéhyde diméthylaminobenzoïque, Bleyer, Diemair et Frank ont trouvé les intensités suivantes :

Alcool isobutylique	10
— isoamylique	5.88
— propylique	1.41

On peut se rendre compte que si, en se plaçant dans des conditions rigoureusement déterminées de technique opératoire et en soumettant exactement au même traitement l'échantillon à analyser et la solution type, on peut arriver à éliminer les causes d'erreur dues à la concentration alcoolique, à la température de réaction, etc, par contre il est impossible d'éviter celles provenant de l'emploi d'un alcool supérieur donné comme type de comparaison. Ce ne serait possible qu'en utilisant comme type un mélange d'alcools supérieurs ayant la même composition que le fusel oil des spiritueux examinés, chose difficilement réalisable, surtout dans le cas des rhums, qui offrent des variations de composition particulièrement grandes. Suivant les méthodes, on utilise comme types l'alcool isobutylique, l'alcool amylique ou un mélange de ces deux produits.

On pourra réduire l'importance de l'erreur due au type, en effectuant plusieurs déterminations avec des réactifs aldéhydiques différents. Les variations d'intensité de coloration constatées permettront en même temps de se rendre compte de la nature des alcools supérieurs existant dans le spiritueux examiné (Penniman, Smith et Lawshé).

Méthode officielle française (Mohler-Rocques). — On place, dans un ballon de 250 cc. 100 cc. d'eau-de-vie à analyser, préalablement distillée et amenée

exactement au titre alcoolique de 50°. On ajoute 1 cc. d'aniline pure, 1 cc. d'acide phosphorique sirupeux pur et quelques grains de pierre ponce, et on chauffe au réfrigérant à reflux, de manière à maintenir le liquide à une douce ébullition, pendant une heure. Au bout de ce temps, on cesse de chauffer et, quand le liquide est refroidi, on le distille. Il faut avoir soin, pour effectuer cette distillation, d'incliner le ballon à 45° environ et de le relier à un serpentin de verre par un tube assez large et terminé en biseau. Le réfrigérant doit être bien refroidi et avoir environ 1 mètre de longueur, de manière que le liquide distillé s'écoule à la température ordinaire. On recueille, dans un petit ballon jaugé, exactement 75 cc. de liquide, qui renferment la totalité de l'alcool et marquent 66°7 à l'alcoomètre. On rend ce mélange homogène par agitation.

On fait agir l'aide sulfurique sur ce liquide. Pour cela on se sert de petits matras d'essayeur d'une capacité de 100 c., dont on coupe le col de manière que celui-ci mesure 20 cm. de long. Avec une pipette, on mesure exactement 10 cc. d'acide sulfurique monohydraté pur et incolore, qu'on fait couler le long de la paroi du matras, de manière qu'il se réunisse au fond; on mélange ensuite vivement l'alcool et l'acide, et on chauffe le mélange à 120° pendant une heure dans un bain de chlorure de calcium bouillant à cette température et maintenu à niveau constant par un ballon d'alimentation rempli d'eau. En même temps que l'alcool ou les alcools à essayer, on met dans le bain un matras contenant 10 cc. de liqueur type, renfermant 0.667 gr. d'alcool isobutylique pur par litre d'alcool pur à 66°2, et 10 cc. d'acide sulfurique.

Quand l'alcool à essayer et la solution type ont été soumis pendant une heure à l'action de l'acide et à la température de 120°, on retire les matras du bain de chlorure de calcium et on les laisse refroidir, puis on les compare au colorimètre, en donnant au type une épaisseur de 10 mm.

L'intensité de la coloration n'étant pas proportionnelle à la teneur des alcools supérieurs, il sera nécessaire de faire des dilutions successives du type ou de l'échantillon avec de l'alcool pur à 66°7, de manière à obtenir des colorations voisines, ou bien d'utiliser une courbe de correction. La méthode officielle française donne les indications ci-après pour servir à l'établissement d'une telle courbe :

Epaisseur en 1/10 de mm.	Alcools supérieurs en gr. par hl. d'alc. à 100°	Epaisseur en 1/10 de mm.	Alcools supérieurs en gr. par hl. d'alc. à 100°
2.600	10	100	100
830	20	44	200
330	40	37	250
195	60	31	300
132	80	23	400

Bonis (1) donne des chiffres un peu différents pour l'établissement de la courbe :

Epaisseur en 1/10 de mm.	Alcools supérieurs en gr. par hl. d'alc. à 100°	Epaisseur en 1/10 de mm.	Alcools supérieurs en gr. par hl. d'alc. à 100°
23.5	400	360	40
32	300	520	30
39	250	690	25
50	200	1.100	20
66	150	2.000	15
100	100	4.000	10
140	80	10.000	5
210	60		

Pour des teneurs en alcools supérieurs dépassant 300 gr. par hl. d'alcool à 100°, il faut diluer le liquide soumis à l'essai avec de l'alcool pur à 60°7.

(1) Ann. Faill. I, 82, 1908.

Les chiffres ci-dessus ont été obtenus en utilisant, pour la préparation de la liqueur type, de l'alcool isobutylique du commerce purifié par plusieurs distillations fractionnées successives, de manière à avoir finalement un produit dont le point d'ébullition se trouve situé entre 106°8 et 107° C. D'après Bonis, la cause principale des divergences observées entre les résultats obtenus par les différents chimistes réside dans les écarts de composition présentés par les liqueurs types, le produit que l'on trouve dans le commerce sous le nom d'alcool isobutylique, renfermant souvent, en outre de cet alcool, des quantités notables d'alcool propylique normal, très probablement un peu d'alcool butylique normal et une petite quantité d'alcool amylique. L'auteur conseille en conséquence d'éliminer des impuretés par distillation fractionnée dans une colonne à boules. Il recommande, en outre, que chaque opérateur établisse lui-même une courbe de correction, avec la solution d'alcool isobutylique qu'il utilise ou du moins qu'il vérifie quelques points de la courbe qu'il adopte.

La méthode officielle française donne lieu à de sérieuses critiques. Tout d'abord, elle manque de sensibilité : à partir d'une teneur en alcools supérieurs correspondant à 0.100 gr. d'alcool isobutylique par litre, la coloration développée est trop faible pour être facilement comparée à celle de la liqueur type. La limite de sensibilité peut toutefois être reculée jusqu'à 0.050 gr., en distillant au préalable l'eau-de-vie.

D'autre part, elle utilise une liqueur type ne correspondant pas à la composition normale du fusel oil des spiritueux. Celui-ci étant habituellement constitué pour la plus grande partie par de l'alcool amylique, l'emploi de l'alcool isobutylique comme type de comparaison (1) pourra donner des résultats inférieurs de plus de 50 % à la réalité. Quantin (2) signale avoir obtenu, dans le cas d'un rhum ordinaire de la Martinique, un coefficient d'alcools supérieurs de 152 gr. par la méthode officielle française, alors que la distillation fractionnée indiquait une teneur de 547 gr. L'erreur sera surtout importante, lorsque l'alcool butylique normal se trouvera présent en quantités notables, comme dans les rhums de la Jamaïque par exemple.

Par contre, la méthode officielle française donnerait des résultats constants et comparables. Suivant Bonis, en opérant avec soin dans des conditions toujours identiques, elle permet de n'avoir jamais des écarts supérieurs à 5 %. Comme elle est d'autre part d'exécution facile, cette méthode est utilisée dans divers pays en dehors de la France, notamment en Italie, en Belgique, etc. Cependant la liqueur type est parfois modifiée : ainsi en Belgique, elle est constituée par 10 % d'alcool isobutylique et 90 % d'alcool amylique.

Méthode Komarowsky-Fellenberg. — Réactifs : Acide sulfurique (1 + 1).

— Solution de nitrate d'argent N (170 gr. par litre) ;

— Solution d'aldéhyde salicylique à 1 % : diluer 1 cc. d'aldéhyde pure dans de l'alcool pur à 95° (exempt d'aldéhydes), de manière à avoir 100 cc. ;

— Solutions-types d'alcools supérieurs à 2 et 3 p. 1000 (3) : distiller au moment de s'en servir, de l'alcool amylique de fermentation pur et de l'alcool isobutylique pur, en recueillant à part la fraction moyenne. Diluer à 250 cc., 1.6 cc. d'alcool amylique et 0.4 cc. d'alcool isobutylique provenant de la portion moyenne avec de l'alcool pur à 30° (solution mère) En diluant de nouveau à 1 litre d'une part 61 cc. et d'autre part 91.5 cc. de la solution mère avec de l'alcool à 30°, on obtient les deux solutions-types.

Mode opératoire. — Distiller la quantité d'eau-de-vie correspondant à 20 cc. de distillat titrant 30°, soit 600 cc. : a. a étant le titre alcoolique du spiritueux. Ajouter au distillat 0.05 cc. d'acide sulfurique (1 + 1), laisser réagir pendant 5 minutes, puis neutraliser avec de la potasse caustique à 30 % en présence de phénolpytaléine. Ajouter ensuite 0.4 cc. de nitrate d'argent et 0.2 cc. de potasse caustique à 30 % (davantage pour les eaux-de-vie riches en aldéhydes), chauffer

(1) Les raisons que l'on a données pour l'adoption de l'alcool isobutylique comme type sont que cet alcool est plus sensible que l'alcool amylique au réactif sulfurique et qu'on peut l'obtenir plus facilement pur dans le commerce.

(2) C. R. 4^e Cong. Int. Chim. Appl. II, 266, 1900.

(3) Dans le cas du rhum Jamaïque, Von Fellenberg conseille d'utiliser comme type une solution d'alcool butylique normal à 1 %.

une demi-heure au bain-marie avec réfrigérant ascendant et distiller enfin à feu nu. Recueillir le distillat dans un ballon jaugée de 20 cc. et compléter à la marque avec de l'eau. Le liquide contient ainsi 30 % d'alcool en volume (1),

Ajouter à 5 cc. de distillat, placé dans un ballon de 100 cc., 2.5 cc. de la solution d'aldéhyde salicylique et 2.5 cc. d'eau, puis faire couler lentement le long des parois du ballon, convenablement incliné, 20 cc. d'acide sulfurique concentré et mélanger avec précaution.

Opérer en même temps et de la même manière sur l'une des solutions-types contenant 2 ou 3 p. 1000 d'alcools supérieurs. 45 minutes après l'addition de l'acide sulfurique les mélanges étant à peu près refroidis à la température ambiante, diluer avec 50 cc. d'acide sulfurique (1 + 1) et comparer les intensités de coloration au colorimètre. L'examen colorimétrique doit se faire immédiatement après la dilution. Si la teneur en alcools supérieurs dépasse 4 p. 1000, répéter le dosage après dilution du distillat avec de l'alcool pur à 30°. Exprimer les résultats en cc. par litre d'alcool absolu.

La méthode Komarowsky-Fellenberg est employée en Suisse (officiellement), en Allemagne et parfois en Amérique.

Elle a d'ailleurs été l'objet de diverses modifications en ce qui concerne la préparation des solutions-types et le mode opératoire.

Récemment Fellenberg (2) a proposé de remplacer l'aldéhyde salicylique par l'aldéhyde para-oxybenzoïque, isomère de la précédente, mais bien plus stable et qui aurait, d'après l'auteur, la propriété très intéressante de ne pas donner de réaction avec les aldéhydes de la série grasse. L'alcool pur ne donne avec ce réactif aucune teinte appréciable, tandis qu'en présence des alcools supérieurs on observe une teinte violacée devenant de plus en plus rouge à mesure que le taux de ceux-ci augmente. Le mode opératoire adopté est aussi un peu différent : emploi d'un acide sulfurique moins concentré ($d = 1,77$), réaction ayant lieu au bain-marie bouillant pendant 5 h., en présence de la solution à 1,5 % de para-oxybenzaldéhyde dans l'alcool à 30 %.

Penniman, Smith et Lawshé (3) ont préconisé le procédé ci-après :

A 25 cc. de l'échantillon placé dans un ballon à fond rond de 500 cc., ajouter 0.5 gr. de sulfate d'argent et 1 cc. d'acide sulfurique (1 + 1), et porter le volume à 110 cc. Faire bouillir doucement au réfrigérant ascendant pendant 15 minutes, puis ajouter 5 cc. de liqueur de soude (1 + 1) et chauffer à nouveau au réfrigérant ascendant pendant 30 minutes. Distiller ensuite le liquide et recueillir 75 cc. de distillat. Le titre alcoolique de celui-ci a été réduit au tiers de l'échantillon primitif.

Placer 2 cc. de distillat dans un ballon de 125 cc. Ajouter 20 cc. d'acide sulfurique concentré, en conservant le ballon immergé dans un bain d'eau froide pendant l'addition, puis 2 cc. d'une solution du réactif renfermant 10 mg d'aldéhyde salicylique (ou d'aldéhyde diméthylaminobenzoïque) par cc. d'alcool à 95° et plonger à nouveau dans l'eau froide (4).

Opérer de la même façon sur 2 cc. de solution-type. Placer les 2 ballons simultanément dans un bain-marie bouillant et, au bout de 20 minutes, dans un bain d'eau froide. Après refroidissement, ajouter 25 cc. d'acide sulfurique (1 + 1) et bien mélanger, en soumettant les ballons à un mouvement rotatoire. Comparer au colorimètre les intensités de coloration.

Les auteurs conseillent d'utiliser comme type un mélange d'alcools supérieurs de même nature et de mêmes proportions que ceux formant le fusel

(1) Pour les rhums à haut degré, Von Fellenberg préconise le mode opératoire suivant : distiller rapidement 100 cc. de spiritueux, jusqu'à ce que l'on ait recueilli 85 cc. Reprendre le résidu avec 120 cc. d'eau et le distiller jusqu'à ce que le distillat atteigne 200 cc. Ajouter au distillat 2 cc. d'acide sulfurique N, abandonner au repos pendant 10 minutes, neutraliser. Ajouter ensuite 4 cc. de lessive de soude à 30 % et 7 cc. de solution de nitrate d'argent N, chauffer au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure et distiller.

(2) Mitt. Lebensm. Hyg. XX, 16, 1929.

(3) Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) IX, 91, 1937.

(4) Si l'on utilise comme réactif la vanilline, employer 10 cc. d'acide sulfurique seulement et 2 cc. d'une solution de 17,5 mgr. de vanilline dans 1 cc. d'alcool à 95°.

oil du spiritueux examiné ou, à défaut, un mélange d'alcools isoamylique et isobutylique (4 : 1). La solution-type doit avoir approximativement le même titre alcoolique que le distillat préparé, soit 15° dans le cas d'une eau-de-vie ayant à l'origine 45 ou 50°. Les intensités de coloration n'étant pas proportionnelles aux teneurs en alcools supérieurs, il est évidemment nécessaire de se reporter à des tables spéciales, ou mieux de faire des essais successifs de façon à obtenir des teintes analogues pour le type et l'échantillon examiné.

Méthodes volumétriques.

Méthode Röse. — Elle est basée sur la propriété que possède le chloroforme de dissoudre plus facilement les impuretés de l'alcool que l'alcool éthylique lui-même, lorsque celui-ci est étendu d'eau. La différence entre les volumes de chloroforme, après agitation avec de l'alcool pur d'une part et avec de l'alcool impur d'autre part, est proportionnelle à la teneur de ce dernier en impuretés, si l'essai est effectué dans les mêmes conditions et sur de l'alcool au même titre.

Toutes les impuretés ne déterminent pas, à teneur égale, la même augmentation de volume. D'après Sell, les huiles essentielles diminueraient le pouvoir absorbant du chloroforme ; il est de même de l'alcool méthylique. Les esters augmentent le volume du chloroforme, mais moins que l'alcool amylique. Les aldéhydes sont peu solubles, sauf le furfural qui agit à peu près autant que l'alcool amylique. Enfin, les divers alcools supérieurs présentent des solubilités différentes. Les augmentations de volume du chloroforme produites par ces derniers, en solution dans l'alcool à 30° et à la température de 15° C, seraient dans les rapports suivants (Sell) :

Alcool amylique	1
— butylique normal	0.57
— isobutylique	0.50
— propylique normal	0.33
— isopropylique	0.13

Pour appliquer l'essai de Röse au dosage des alcools supérieurs, Stutzer et Reitmayr (1) ont préconisé d'éliminer les autres produits secondaires qui agissent sur le volume du chloroforme, en distillant au préalable l'alcool avec une petite quantité de liqueur de soude ou de potasse : on résinifie ainsi les aldéhydes, saponifie les esters et sature les acides. Von Fellenberg recommande de se débarrasser en outre, par traitement au nitrate d'argent, des huiles essentielles et des terpènes, qui, en diminuant le pouvoir dissolvant du chloroforme, conduisent à des résultats trop faibles. On ne peut malheureusement éliminer l'alcool méthylique, qui agit dans le même sens (Fellenberg (2)).

Pour effectuer l'épuisement de l'alcool par le chloroforme, on utilise le tube Röse, modifié par Herzfeld et Windisch. L'appareil, en verre, présente un réservoir inférieur cylindrique, d'une capacité de 20 cc. jusqu'au premier trait de la graduation, relié par un tube gradué de 18 cm. de long et d'une capacité de 2.5 cc., divisé en centièmes de cc., à un réservoir supérieur piriforme, ayant une capacité de 200 cc. environ, fermé par un bouchon à l'émeri.

La méthode Röse, qui est employée officiellement en Allemagne et en Italie (dans ce dernier pays concurremment avec la méthode Rocques), si elle donne des résultats relativement exacts, est d'application très délicate.

Il importe, en effet, pour avoir des chiffres dignes de foi, d'opérer à une température bien réglée (+ 15° C) et avec des liquides alcooliques à titre rigoureusement déterminé (30 % en volume), le pouvoir absorbant du chloroforme étant sous la dépendance étroite de la température et de la richesse alcoolique. Une différence de 1 degré de température, par exemple, correspond à une variation de la couche chloroformique de 0.1 cc., alors que pour une teneur de 1 p. 1.000 d'alcool amylique (dans de l'alcool pur à 30° et à la température de 15° C), l'augmentation de volume du chloroforme est seulement de 0.2 cc.

(1) Rep. Anal. Chem. VI, 335, 1886.

(2) Mitt. Lebensm. Hyg. XX, 16, 1929.

En ce qui concerne le titre alcoolique, une erreur en plus ou en moins de 0.1 entraîne une différence de 0.0199 % dans le volume des alcools supérieurs. Les tables de mouillage ne pourront servir en conséquence qu'à indiquer approximativement la quantité d'eau à ajouter, le titre définitif devant être soigneusement vérifié, en prenant la densité à l'aide de la balance de Westphal ou du pycnomètre. Cette densité devra être de 0.96557 à 15° C, avec un écart qui ne sera pas supérieur à 2 unités de la cinquième décimale.

Le chloroforme utilisé doit être très pur (1) et sec. Malgré les soins apportés à sa conservation, ce produit s'altère facilement et son pouvoir dissolvant se trouve par suite modifié. Il ne suffira donc pas, pour avoir l'accroissement de volume dû aux alcools supérieurs, de déduire de l'augmentation de volume totale celle provenant de la dissolution de l'alcool éthylique et qui est à 15° C de 1.64 cc. environ pour 100 cc. d'alcool à 30 %, car ce chiffre peut varier en plus ou en moins. Il importera de faire concurremment un essai à blanc avec de l'alcool éthylique à 30°, qui servira de terme de comparaison. Il sera également bon, si l'on veut avoir des résultats plus précis, d'effectuer deux ou plusieurs essais successifs avec le spiritueux à examiner, car on observe d'une expérience à l'autre des variations assez sensibles dans le volume du chloroforme.

Tous les instruments qui servent à l'essai (tube de Röse, pipettes, etc.) doivent être rigoureusement propres. Ils seront soigneusement lavés à l'eau distillée, à l'alcool ensuite et finalement à l'éther ; on chauffe légèrement sur une lampe à alcool ou dans une étuve, de manière à chasser les vapeurs d'éther. De temps à autre, il sera nécessaire de les nettoyer avec une solution de bichromate dans l'acide sulfurique concentré.

Mode opératoire. — Pour éliminer du liquide alcoolique les impuretés autres que les alcools supérieurs, on traite habituellement 100 cc. de l'alcool par quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse caustique ; on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant à reflux, puis on distille la plus grande partie du liquide et on ramène le distillat au volume primitif de 100 cc. Il est toutefois préférable de pratiquer le traitement au nitrate d'argent, déjà décrit pour la méthode Komarowsky.

L'essai de Röse, avec les modifications qui ont été apportées par Sell, Stutzer et Reitmayer, se pratique de la façon suivante :

On introduit dans un tube de Röse, à l'aide d'un entonnoir à robinet muni d'une longue douille qui arrive jusqu'à la graduation 20 et en prenant soin de ne pas mouiller les parois du tube, 20 cc. de chloroforme ramené au préalable à 15°C. On immerge aux 3/4 l'appareil dans un bain d'eau à 15° et on l'y laisse le temps suffisant pour amener l'équilibre de température (5 minutes environ). Si, après ce temps, le chloroforme n'atteint pas exactement le trait de jauge de 20 cc., on rectifie le volume, en ajoutant ou en enlevant un peu de liquide à l'aide d'un long tube capillaire.

A ce moment, on verse dans un tube 100 cc. d'alcool à essayer, ramené préalablement à 30 % et à 15°, puis 1 cc. d'acide sulfurique dilué à 1.286 de densité (destiné à faciliter ultérieurement le rassemblement du chloroforme). On bouche le tube et on laisse de nouveau l'équilibre s'établir, en plongeant dans le bain d'eau pendant 15-20 minutes environ. On enlève ensuite l'appareil du bain, on le renverse 2 ou 3 fois pour déplacer le chloroforme du réservoir inférieur, puis, en maintenant le tube horizontalement ou légèrement incliné, on lui imprime (de préférence à l'aide d'un agitateur mécanique) une série de secousses très vives (150 secousses pendant une durée d'une minute), de façon à mettre en contact intime l'alcool et le chloroforme. Pour empêcher que la température ne s'élève au cours de l'agitation, il est préférable d'agiter sous l'eau ou sous un robinet d'eau à 15°C. On redresse ensuite l'appareil, de façon à amener le chloroforme dans le réservoir cylindrique, et on le replonge dans le bain d'eau ; on facilite le dépôt de chloroforme, en imprimant de temps à autre au tube

(1) Pour purifier le chloroforme, on l'agit avec de l'acide sulfurique concentré ; on sépare la couche acide et on lave ensuite à plusieurs reprises le chloroforme avec de l'eau dans un entonnoir à décantation ; on neutralise les dernières traces d'acide, en agitant avec un peu d'une solution diluée de carbonate de soude. On sèche le chloroforme, en le laissant en contact du chlorure de calcium pendant un jour et enfin on distille.

un mouvement de rotation autour de son axe et en frappant du doigt quelques coups secs contre les parois. Au bout d'une heure, on procède à la lecture du volume.

On opère simultanément et exactement de même pour le témoin, en employant à la place du spiritueux de l'alcool éthylique pur à 30°.

La différence entre l'accroissement de volume du chloroforme dans le tube renfermant l'alcool à examiner et l'accroissement de volume dans le tube contenant l'alcool pur correspond à la quantité des alcools supérieurs. D'après Sell, une augmentation de volume de 0.01 cc. représente une proportion d'alcool amylique de 0.006631 % en volume. On évitera les calculs, en utilisant la table de Stutzer et Reitmayr, qui donne la proportion en volume d'alcool amylique contenu dans 100 cc. d'alcool ramené à 30°, d'après l'augmentation du volume du chloroforme.

Les résultats sont généralement exprimés en alcool amylique. Toutefois, si le liquide alcoolique à examiner contenait principalement de l'alcool butylique normal ou de l'alcool isobutylique, il serait préférable d'évaluer ces derniers, en faisant usage de leurs coefficients respectifs d'augmentation chloroformique indiqués par Sell, c'est-à-dire en multipliant les résultats exprimés en alcool amylique par 1 : 0.57 et 1 : 0.50.

Méthode Allen-Marquardt. — Cette méthode, élaborée par Dupré, Marquardt et Allen, repose sur l'extraction des alcools supérieurs au moyen du tétrachlorure de carbone, suivie de leur oxydation pour les transformer en acides gras, que l'on titre avec une solution alcaline.

Bien qu'elle soit employée à titre officiel dans les pays anglo-saxons, la méthode Allen-Marquardt n'est pas très précise. Suivant Valaer (1), elle ne donne que 80 à 90 % de l'alcool amylique effectivement présent, et des chiffres beaucoup trop faibles pour les alcools butylique et propylique. L'alcool isopropylique est transformé par oxydation et échappe par suite au dosage. Quant à l'alcool isobutylique secondaire, s'il est oxydé à l'état d'acétone, il n'entre pas non plus en ligne de compte, tandis que si l'oxydation est plus poussée, il fournit 2 molécules d'acide acétique par molécule d'alcool et par suite des chiffres trop élevés.

Penniman, Smith et Lawshé (2), analysant des mélanges en proportions connues de divers alcools supérieurs avec de l'alcool éthylique à 50° par la méthode officielle américaine, sont arrivés aux conclusions suivantes. L'importance de l'erreur affectant les résultats de l'analyse varie avec la concentration et la nature des alcools. Elle est plus grande, lorsque la teneur en alcools supérieurs est élevée et pour les alcools propylique et isopropylique. La méthode peut être considérée comme donnant en moyenne 60 % du fusel réel, mais dans certains cas la proportion peut tomber à 40 %.

La concordance de la méthode Allen-Marquardt n'est pas non plus bien grande. Dans une série de « tests » effectués en 1909, sous les auspices de l'A. O. A. C., par divers laboratoires des Etats-Unis, les résultats trouvés représentaient, suivant les chimistes, 42 à 145 % de l'alcool amylique réellement présent (Tollman (3)).

Depuis qu'elle a été perfectionnée par Allen en 1891, cette méthode a d'ailleurs été l'objet de diverses modifications. Nous donnons ci-après le « *modus operandi* » actuellement en usage aux Etats-Unis.

Méthode officielle américaine — Réactifs — a) Tétrachlorure de carbone purifié. Mélanger, dans un entonnoir à décantation, du tétrachlorure brut avec 1/10 de son volume d'acide sulfurique; agiter vigoureusement à de fréquents intervalles et laisser au repos pendant une nuit. Eliminer les acides et les impuretés par lavage avec de l'eau ordinaire, ajouter un excès de liqueur de soude et distiller le tétrachlorure.

(1) J. Ass. Off. Agr. Chem. XIX, 187, 1936.

(2) Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) IX, 91, 1937.

(3) U. S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull. 122, 26, 1904.

b) Solution oxydante. Dissoudre 100 gr. de bichromate de K dans 900 cc. d'eau et ajouter 100 cc. d'acide sulfurique.

Mode opératoire. — A 50 cc. du spiritueux à analyser, ajouter 50 cc. d'eau et 20 cc. d'une liqueur de soude 0.5 N. Saponifier le mélange, en le faisant bouillir au réfrigérant ascendant pendant 1 heure. Distiller 90 cc., ajouter 25 cc. d'eau et continuer la distillation jusqu'à obtention de 25 cc. de distillat supplémentaires.

Si la teneur en aldéhyde est supérieure à 15 p. 100 000, ajouter au distillat 0.5 gr. de chlorhydrate de m - phénylènediamine, faire bouillir au réfrigérant ascendant pendant 1 heure, distiller 100 cc., ajouter 25 cc. d'eau et continuer la distillation jusqu'à obtention de 25 cc. de distillat supplémentaires.

Saturer approximativement le distillat avec NaCl finement broyé et ajouter une solution saturée de NaCl jusqu'à ce que le poids spécifique soit de 1.10. Effectuer sur cette solution 4 extractions successives au tétrachlorure de carbone pur, en employant respectivement pour chaque traitement 40, 30, 20 et 10 cc. de solvant. Laver 3 fois le tétrachlorure avec, chaque fois 50 cc. d'une solution saturée de chlorure de Na et 2 fois avec une solution saturée de sulfats de Na.

Transvaser le tétrachlorure dans un ballon renfermant 50 cc. de la solution oxydante et faire bouillir pendant 8 heures au réfrigérant ascendant. Ajouter alors 100 cc. d'eau et distiller jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 50 cc. environ. Ajouter à nouveau 50 cc. d'eau et continuer la distillation, jusqu'à ce que le résidu soit réduit à 35-50 cc. Prendre bien soin que le mélange oxydant ne se dépose et ne brûle sur les parois du ballon. Le distillat doit être incolore comme l'eau; s'il est coloré, on doit le rejeter et recommencer l'opération. Titrer le distillat avec de la soude 0.1 N. en employant la phénolphtaleine comme indicateur.

Effectuer un essai témoin sur 100 cc. de tétrachlorure de C. en commençant l'opération au stade suivant immédiatement l'extraction et juste avant les lavages avec les solutions de chlorure et de sulfate de Na.

Les résultats sont exprimés en alcool amylique, 1 cc. de NaOH 0.1 N = 0.0088 gr. d'alcool amylique.

Valeur des différentes méthodes.

De ce qui vient d'être dit, il résulte que les méthodes en usage pour le dosage des alcools supérieurs manquent d'exactitude. Elles ne fournissent pas non plus des chiffres concordants.

Schidrowitz (1), par exemple, a obtenu les résultats suivants, en appliquant à l'analyse d'échantillons de whisky les 3 méthodes officielles Allen-Marquardt, Rôse et Rocques :

Echantillons	Allen-Marquardt	Rôse	Rocques
3	265.9	138.6	178.5
4	94.3	1.083.6	149.5
5	160.8	252.0	181.8
6	148.3	359.1	160.0
7	76.2	négatif	80.0
8	84.9	négatif	traces
11	199.3	208.9	112.2
12	258.0	236.5	127.2

Il n'existe aucune proportionnalité entre les chiffres ci-dessus (2)

(1) J. Soc. Chem. Ind. XXI, 814, 1902.

(2) A signaler toutefois que les méthodes en usage à cette époque se présentaient sous une forme assez différente des méthodes actuelles portant le même nom, sauf en ce qui concerne la méthode française.

D'autre part, les modes opératoires des méthodes officielles, exception faite pour la méthode française demeurée la même depuis plus d'un demi-siècle, ont été l'objet des diverses modifications, qui ont eu une influence sensible sur l'ordre de grandeur des résultats obtenus.

Il en résulte que les indications relevées dans les ouvrages et les articles techniques relativement à la teneur des eaux-de-vie en alcools supérieurs n'ont qu'une valeur comparative médiocre.

Les méthodes volumétriques sont longues et d'application délicate. Celle de Röse permet d'obtenir des chiffres relativement exacts, présentant toutefois des écarts assez prononcés d'une analyse à l'autre. Les résultats fournis par la méthode Allen-Marquardt sont sensiblement inférieurs à la réalité.

Les méthodes colorimétriques sont d'exécution plus facile que les précédentes, mais les taux d'alcools supérieurs trouvés peuvent être beaucoup plus éloignés de la réalité, si l'on utilise une liqueur-type s'écartant notablement de la composition du fusel oil du spiritueux examiné. A ce point de vue, la méthode officielle française apparaît comme particulièrement défectueuse, surtout pour l'analyse des types de rhums à grand arôme. Celle de Komarowsky - Fellenberg, par l'emploi de l'aldéhyde p - diméthylaminobenzoïque et d'une liqueur-type appropriée, pourrait par contre donner des résultats au moins aussi précis que la méthode de Röse. Ce serait la plus recommandable pour l'usage courant.

Alcool méthylique.

Il a été reconnu, depuis peu de temps, que l'alcool méthylique existait dans toutes les eaux-de-vie naturelles, en proportions variables, mais généralement faibles. Le dosage de ce corps, qui n'était effectué autrefois que si l'on soupçonnait l'emploi frauduleux d'alcool dénaturé, tend à devenir aujourd'hui une pratique plus courante, car il fournit des indications intéressantes sur la nature et l'origine des spiritueux.

Il existe de nombreuses méthodes colorimétriques permettant la recherche et le dosage de l'alcool-méthylique. Elles sont basées sur la transformation de ce dernier en aldéhyde méthylique, ou méthanal, par oxydation modérée, au moyen de permanganate de potasse en milieu sulfurique (Ferrière et Cuniasse, Fendler et Mannich) ou phosphorique (Denigès), ou du mélange sulfochromique (Trillat) ; puis sur la caractérisation de cette aldéhyde à l'aide de divers réactifs : fuschine bisulfitée (Denigès), acide gallique (Barbet et Jandrier, Ferrière et Cuniasse), diméthylaniline (Trillat), chlorhydrate de phénylhydrazine (Schryver, Bertrand), chlorhydrate de morphine (Fendler et Mannich), etc...

D'après Flanzy, les méthodes colorimétriques sont toutes plus ou moins défectueuses, parce que la transformation de l'alcool méthylique en méthanal sous l'effet d'une oxydation modérée n'aurait jamais lieu avec un rendement total (il varierait généralement entre 4 et 10 %) ou du moins constant. Dans la plupart des techniques d'oxydation employées, la présence de méthanal ne serait pas non plus caractéristique de la présence initiale d'alcool méthylique, car, aux températures voisines de 100°, il y a souvent formation de méthanal à partir de l'alcool éthylique.

L'auteur préconise une méthode assez compliquée basée sur :

a) la transformation des alcools primaires en iodures, au moyen d'acide iodhydrique, et leur régénération ultérieure, sous l'effet d'une solution aqueuse d'acétate d'argent : on détermine ainsi l'indice d'ioduration P ;

b) l'oxydation à froid, par le mélange sulfochromique, des alcools primaires régénérés, avec détermination de l'oxygène : on obtient l'indice d'oxydation p. Cette oxydation, effectuée dans des conditions bien déterminées, différencie l'alcool méthylique de ses homologues, l'oxydation du premier étant complète et donnant comme terme final du gaz carbonique, alors que celle de l'alcool éthylique et des autres alcools aboutit aux acides correspondants.

Chaque formule d'ioduration et d'oxydation permet l'établissement d'une

relation algébrique. On a ainsi un système de 2 équations à 2 inconnues, d'où l'on peut tirer la quantité d'alcool méthylique existant dans le mélange.

Cette méthode serait, d'après l'auteur, exacte et sensible : elle permettrait, lorsque le rapport *alcool méthylique* : *alcool éthylique* atteint 1/1000 - 1/2000 et par l'emploi de réactifs rigoureusement purs, de doser 1/2000 d'alcool méthylique, avec une erreur de 5 à 10 % seulement. Toutefois, la méthode de Flanzky est longue et délicate ; elle ne peut par suite être facilement utilisée pour les analyses courantes.

La méthode la plus couramment employée est celle élaborée par Denigès(1), en 1910, et qui a été depuis lors diversement modifiée.

Elle repose, ainsi que nous l'avons déjà signalé, sur la transformation de l'alcool méthylique, par oxydation modérée au moyen du permanganate de potasse, en aldéhyde méthylique. Ce corps possède la propriété, à l'exclusion des autres aldéhydes, de colorer en milieu fortement acide, la fuschine bisulfitee (réactif de Schiff) en violet.

Nous donnons ci-après la méthode de Denigès, modifiée par Georgia et Moralès d'une part et par Von Fellenberg d'autre part.

Procédé Georgia-Moralès — Réactifs : a) Solution manganique : dissoudre 3 gr. de permanganate de K et 15 cc. d'acide phosphorique sirupeux (à 85 %) dans 100 cc. d'eau ;

b) Solution oxalique-sulfurique : dissoudre 5 gr. d'acide oxalique dans 100 cc. d'acide sulfurique (1+1) ;

c) Solution de bisulfite de rosaniline : dissoudre 0.2 gr. de chlorhydrate de rosaniline de Kahlbaum dans 120 cc. environ d'eau chaude. Refroidir et ajouter 2 gr. de bisulfite de soude préalablement dissous dans 20 cc. d'eau, puis 2 cc. de

HCl. Amener la solution à 200 cc. et conserver au frais dans des bouteilles jaunes bouchées à l'émeri.

Mode opératoire. — Introduire 25 cc. du spiritueux à analyser dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc., que l'on réunit à une colonne à fractionnement. Recueillir 8.5 cc. de liquide, en 7 fractions de 1.2 cc. environ chacune. Laisser la colonne refluer pendant 30 minutes avant de recueillir la première fraction et 15 minutes entre chacune des fractions suivantes. On obtient ainsi un distillat renfermant environ 94 % d'alcool en volume. Diluer ensuite le distillat à 22 % d'alcool.

Placer 0.25 cc. de distillat dilué dans un tube de Nessler de 15 cc., renfermant 4.75 cc. d'eau. Ajouter 2 cc. de la solution manganique et laisser au repos pendant 10 minutes, en agitant de temps à autre sans renverser le tube. Ajouter alors, pour éliminer l'excès de permanganate, 2 cc. de solution oxalique-sulfurique, puis, lorsque le liquide s'est décoloré 5 cc. de bisulfite de rosaniline ; bien mélanger en renversant le tube 3 fois ; boucher et abandonner au repos pendant 1 heure. Comparer la coloration obtenue avec celles de solutions-types renfermant des proportions connues d'alcool méthylique (0.02, 0.04, 0.06, 0.08, etc. d'alcool méthylique % en volume) dans de l'alcool pur à 22° et traitées comme l'échantillon à examiner.

Lorsque la teneur en alcool méthylique dépasse 0.15 %, la couleur développée est trop intense pour permettre une discrimination colorimétrique précise (Valaer). Il convient, en ce cas, de diluer l'échantillon avec de l'alcool à 22°.

Cette méthode est utilisée aux Etats-Unis.

Procédé Fellenberg. — Von Fellenberg (2) a observé que l'intensité de la coloration développée dépend de nombreux facteurs : concentration de l'alcool éthylique, composition de la fuschine bisulfitee, quantités de permanganate et d'acide sulfurique employée, durée de la réaction, etc. Pour obtenir des résultats

(1) C. R. Cl., 632, 1910.

(2) C. R. S. Cong. Int. Ind. Agr. I, 164, 1937

précis, il importe que ces facteurs soient étroitement contrôlés. D'autre part, il y a lieu de distiller au préalable le spiritueux, l'oxydation de certains éléments de l'extrait (glycérine par exemple) par le permanganate pouvant donner naissance à du méthanal. Par contre, il n'est pas nécessaire de se débarrasser des acides volatils, des aldéhydes ni des terpènes par saponification en présence d'oxyde d'argent. Les alcools isobutylique et isoamylque influencent quelque peu la réaction, mais ils ne se rencontrent pas en proportions assez élevées dans les eaux-de-vie naturelles pour constituer un trouble.

Von Fellenberg, à la suite de ses observations, a proposé la méthode ci-après :

Réactifs. — Alcool éthylique à 95° exempt d'alcool méthylique : soumettre de l'alcool extra-fin à une distillation fractionnée, au moyen d'une puissante colonne à fractionnement et retenir seulement les dernières fractions dépourvues d'alcool méthylique ;

— Alcool éthylique à 6°67 exempt d'alcool méthylique ;

— Acide sulfurique concentré, très pur ;

— Solution alcool-acide sulfurique : dissoudre 21 cc. d'alcool à 95° exempt d'alcool méthylique dans 50 cc. d'eau environ, ajouter 20 cc. d'acide sulfurique pur concentré, refroidir à la température ambiante et porter à 100 cc. ;

— Acide sulfurique dilué : diluer à 100 cc., avec de l'eau, 20 cc. d'acide pur concentré ;

— Solution de permanganate de potasse : 5 gr. dans 100 cc. ;

— Solution d'acide oxalique : 8 gr. dans 100 cc.

— Fuschine bisulfitee : dissoudre 1 gr. de fuschine cristallisée de Merck dans 200-300 cc. d'eau chaude, refroidir à la température ambiante, ajouter 12.5 gr. de sulfite de soude cristallisé, préalablement dissous dans 200 cc. d'eau et 100 cc. de HCl N, puis étendre à 1 litre. La solution peut être utilisée au bout de quelques heures (après décoloration) ; maintenue à l'obscurité, elle se conserve plusieurs mois.

— Solution d'alcool méthylique : diluer à 1 litre 10 cc. de méthanol pur de Merck exempt d'acétone et étendre le liquide à 10 fois son volume : 1 cc. de la solution renferme 1 mmc. d'alcool méthylique.

Mode opératoire. — Distiller 100 cc. du spiritueux à analyser préalablement dilué, jusqu'à ce que l'on ait recueilli les 2/3 du liquide. Porter le distillat à 100 cc. et prendre le titre alcoolique. Diluer ensuite à 100 cc. 667 cc. : a, où a est le titre alcoolique. Dans le cas où le spiritueux est dépourvu d'extrait, la distillation n'est pas nécessaire : on peut effectuer immédiatement la dilution à 6°67.

Introduire 3 cc. du distillat ci-dessus dans un tube à essais de 18 mm. de diamètre intérieur, avec 1 cc. d'acide sulfurique dilué et 1 cc. de solution manganique, agiter et laisser reposer exactement 2 minutes. Préparer parallèlement plusieurs types de comparaison, ayant des teneurs en alcool méthylique supérieures et inférieures à celle que l'échantillon examiné est supposé avoir. Pour cela, placer dans des tubes à essais les quantités convenables de solution méthylique, diluer avec de l'eau à 3 cc., ajouter 1 cc. de solution alcool-acide sulfurique, et procéder à l'oxydation au moyen du permanganate comme précédemment.

Au bout de 2 minutes, verser dans chaque tube 1 cc. d'acide oxalique et agiter : la coloration devient brun clair ou disparaît complètement. Introduire alors 1 cc. d'acide sulfurique concentré, agiter, ajouter aussitôt 5 cc. de fuschine bisulfitee et bien agiter à nouveau.

En quelques minutes, il se produit une coloration allant du bleu au violet. On peut se rendre compte alors si les types de comparaison ont été bien choisis. Au cas où la coloration du distillat serait trop prononcée (plus de 3 mg d'alcool méthylique), il faudrait préparer un nouvel échantillon, en prenant une quantité de distillat inférieur à 3 cc. et en le diluant à 3 cc. avec de l'alcool à 6°67.

Après un repos de 1 heure exactement, examiner au colorimètre (de préférence colorimètre électrique de Lange). On obtient la quantité d'alcool méthylique en mmc. contenue dans 0.2 cc. d'alcool absolu. En divisant par 2 le chiffre obtenu, on a l'alcool méthylique en volume % d'alcool absolu.

Lorsque l'alcool méthylique n'existe qu'en très faible quantité, il est préférable d'opérer à une concentration alcoolique de 0.07 cc. Employer alors pour la préparation de la solution alcool-acide sulfurique 7 37 cc. d'alcool à 95° et réduire le titre de la solution d'alcool dilué et du distillat à 2°33. On obtient le volume d'alcool méthylique % d'alcool absolu, en multipliant le chiffre trouvé par 1.43.