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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 14 (1923)

Heft: 6

Artikel: Détermination de l'extrait sec des liqueurs

Autor: Balavoine, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983058

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 01.07.2025

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

gefundene Emanationsgehalt von 4,77 Eman = 1,31 M.-E. (Tabelle 1 Nr. 9) ist insofern interessant, als er mit dem von *A. Schweitzer* 1910 ermittelten Werte völlig übereinstimmt. Die Aktivität dieser Quelle scheint demnach konstant zu sein.

Wenn meine Untersuchungen auch keine neuen Tatsachen zu Tage gefördert haben, so bestätigen sie doch die von andern Forschern gemachten Beobachtungen. Auch meine in ganz verschiedenen Landesgegenden vorgenommenen Quellmessungen zeigen, dass die aus dem Sedimentärgestein stammenden Wasser der Schweiz — denn um solche handelt es sich mit einer Ausnahme (Südportal Lötschbergtunnel, siehe oben) durchwegs — im allgemeinen nur schwach radioaktiv sind.

Die von mir gemessenen Quellen erscheinen aktiver als die Brunnen; doch gibt es auch verhältnismässig recht emanationsreiche Pumpbrunnen. Sowohl Quellen, wie Brunnen weisen im Einzelnen sehr verschiedene Aktivitäten auf. Selbst Wässer, die aus denselben Schichten stammen, zeigen ungleichen Emanationsgehalt. Dieser ist eben — wie schon gesagt — von verschiedenen Faktoren abhängig. Deshalb lassen sich die Radioaktivitäten der Wässer in kein starres Schema einordnen.

Zum Schluss ist es mir noch eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. *Gockel*, Dr. *Merz* und Dr. *Hirschi* für ihre wertvollen Winke und Ratschläge verbindlichst zu danken. Auch den verschiedenen kantonalen und kommunalen Organen, die mich bei meinen Messungen stets in zuvorkommender Weise unterstützt haben, danke ich bestens.

Détermination de l'extrait sec des liqueurs.

Par le Dr. P. BALAVOINE, Genève.

La détermination de l'extrait sec (et subséquemment celle de l'extrait sans sucre) des liquides alcooliques, tels que les vins, les bières et leurs dérivés liquoreux, est une des questions qui a éveillé le plus l'attention des chimistes analystes, vu sa très grande importance, et suscité de nombreux travaux. Le sujet semblerait donc devoir être épuisé et ne se prêter qu'à des redites.

Cependant, il est une catégorie de ces produits qui méritent de retenir plus spécialement et plus longuement l'attention; ce sont ceux qui, d'une part, renferment une certaine quantité de saccharose, dont les vermouths, les anisettes, les punchs, etc., sont des exemples, et, d'autre part, ceux qui contiennent simultanément une forte proportion d'alcool et d'extrait. Ce sont des produits issus d'une fabrication artificielle, et admis comme tels; la quantité, parfois très considérable de saccharose qu'ils contiennent, les différencie nettement des produits naturels; or, c'est précisément ce sacha-

rose qui, au point de vue analytique, constitue une difficulté supplémentaire. Sans être restée jusqu'ici incomplètement insoupçonnée, cette question spéciale demande à ne pas être laissée plus longtemps dans l'abandon.

Si l'on consulte à ce sujet, le Manuel suisse des denrées alimentaires, 3me édition, années 1917 et 1919, au chapitre vin doux ou au chapitre vin-vermouth, on trouve, pour la détermination de l'extrait, la prescription « comme pour le vin » ; ce qui revient à dire qu'il faut employer la méthode indirecte et calculer l'extrait au moyen de la densité obtenue par différence des densités du liquide original et du distillat alcoolique ($s - s_1 + 1$). Si l'on interroge, d'autre part, le chapitre « liqueurs et spiritueux », on y trouve préconisée la méthode directe. Or les vins secs ou doux ne contiennent pas normalement de saccharose ; s'ils en contiennent en quantité appréciable, la méthode indirecte n'est plus applicable et ne donne pas de résultats exacts, comme on le verra plus loin. Ce texte dit, en effet: « le dosage indirect se fait en calculant le poids spécifique du vin débarrassé d'alcool, puis ramené à son volume primitif d'après la formule $s_2 = s + 1 - s_1$; à titre de contrôle, on déterminera par voie pycnométrique le poids spécifique du vin débarrassé de son alcool et ramené à son volume primitif. Le poids spécifique ainsi obtenu ne devra pas différer du poids calculé de plus de deux unités à la 4me décimale. Dans le cas contraire, il faudra procéder à nouveau à la détermination du poids spécifique du vin et du distillat.

En effectuant un tel contrôle sur des liqueurs telles, par exemple, que des vermouths contenant du saccharose, on constatera que le chiffre s_2 déterminé sur le liquide privé d'alcool différera sensiblement du chiffre s_2 calculé de $s - s_1 + 1$.

Le tableau suivant, qu'il serait facile d'allonger, donnera une idée de ces différences.

	s	s_1	s_2 indirect soit $s - s_1 + 1$	s_2 direct	g par l. saccharose
Vermouth .	1,0550	0,9768	1,0782	1,0791 9	82,8
»	1,0399	0,9805	1,0594	1,0600 6	85,4
»	1,0363	0,9806	1,0557	1,0565 8	100,7
«	1,0421	0,9815	1,0606	1,0613 7	138,0
«	1,0330	0,9804	1,0526	1,0532 6	93,1
Anisette . .	0,9930	0,9371	1,0559	1,0606 47	151,6
»	1,0541	0,9533	1,1008	1,1088 80	240,9
»	0,9817	0,9559	1,0258	1,0336 78	68,3
»	1,0301	0,9624	1,0677	1,0702 25	151,7

Quelle est la raison de cette discordance et quelle est la vraie valeur de s_2, dont il faut déduire l'extrait sec exact?

Deux causes sont à discerner qui interviennent et jettent la perturbation dans la belle simplicité de la formule de Tabarié.

La première est due à une notable interversion du sucre de canne, interversion due à l'acidité naturelle et se produisant lors de l'évaporation de la liqueur pour l'élimination de l'alcool. L'intensité de cette interversion dépend naturellement de la quantité d'acidité du milieu liquoreux et de la durée de chauffe; elle est souvent presque complète, car vers la fin de l'évaporation, la concentration s'augmente d'autant en acidité; à cause de cette hydrolyse du sucre de canne, on se trouve amené à devoir ajouter moins d'eau pour recompléter au volume primitif que s'il n'y avait pas d'hydrolyse; la densité résultante sera plus forte. C'est ainsi, qu'en prenant 100 cm³ d'une solution de saccharose, accusant une densité $d\frac{15}{15} = 1{,}0581$ (15,06 % selon tabelle Windisch) et en l'intervertissant avec 3 cm³ HCl-N, j'ai obtenu, après refroidissement et après l'avoir recomplétée à 100 cm³, une solution d'une densité $d\frac{15}{15} = 1{,}0617$; l'addition d'acide chlorhydrique ayant causé une légère augmentation que j'ai déterminée séparément et calculée à 0,0005, la densité du liquide interverti est donc égale, en définitive, à 1,0612. Selon la tabelle de Windisch, cela équivaut à 15,87 % de sucre interverti (ou d'extrait); cette quantité correspond à 15,07 % de sucre de canne. L'augmentation de la densité n'est donc due qu'à la transformation du sucre de canne en sucre interverti. L'évaporation par ébullition d'une liqueur à base de saccharose a, par conséquent, pour effet de produire une augmentation d'extrait, la tabelle de Windisch étant supposée applicable indifféremment au saccharose et au sucre interverti, leurs densités ne présentant qu'une différence négligeable ici. [1])

La contrepartie de cette opération peut s'effectuer en utilisant une liqueur acide, dont on neutralisera exactement l'acidité et en opérant comme ci-dessus. La densité du liquide évaporé devra dans ce cas, être corrigée d'une quantité proportionnelle au nombre n d'alcali ajouté. Cette correction sera égale, non pas à la densité de n cm³ NaOH dilués dans la même quantité d'eau, mais à une valeur dépendant de la densité moyenne des divers sels issus de la neutralisation. Quelques déterminations de ces densités moyennes faites sur des solutions acides du même genre, m'ont indiqué que la correction à apporter est voisine de 0,00033 pour chaque cm³ NaOH N nécessaire à la neutralisation de 100 cm³ d'un liquide du genre des vermouths.

Telles étaient les conclusions auxquelles j'étais arrivé, lorsque j'eus connaissance d'un travail de Fresenius et Grünhut [2]) d'une tendance analogue. Par une voie quelque peu différente, ces auteurs avaient obtenu les mêmes résultats, restés d'ailleurs lettre morte pour notre Manuel, ainsi que je le mentionnais plus haut; je ne fais donc, après avoir été aux prises avec les mêmes difficultés, que venir confirmer brièvement les résultats qu'ils avaient énoncés.

C'est ainsi que j'ai obtenu les chiffres suivants, qui montrent du même coup la méthode à suivre pour déterminer l'extrait sec des liqueurs du genre vermouth, amer, vins doux à base de saccharose, etc.

[1]) Fresenius, Z. anal. chem. 1899, **38**, 55.

[2]) Z. anal. Chem. 1912, **51**, 23—52 et 104—123.

s	s_1	$s-s_1+1$	n cm³ NaOH N nécessaires à la neutralisation de 100 cm³	correction correspondante	s_2 du liquide neutralisé et privé d'alcool	s_2 corrigé	Saccharose g par litre
1,0333	0,9800	1,0533	4,5	0,0015	1,0547	1,0532	99,6
1,0508	0,9769	1,0739	6,1	0,0020	1,0761	1,0741	140,1
1,0460	0,9806	1,0654	5,8	0,0019	1,0677	1,0658	93,2
1,0456	0,9810	1,0646	5,9	0,0019	1,0660	1,0641	147,7
1,0123	0,9795	1,0328	7,8	0,0026	1,0352	1,0326	22,7
1,0474	0,9819	1,0655	6,4	0,0021	1,0674	1,0653	124,0
1,0256	0,9809	1,0447	3,9	0,0013	1,0459	1,0446	64,8
1,0439	0,9809	1,0630	4,7	0,0016	1,0642	1,0626	88,4
1,0115	0,9800	1,0315	5,5	0,0018	1,0332	1,0314	89,8
1,0422	0,9806	1,0616	6,4	0,0021	1,0634	1,0613	3,8
1,0306	0,9805	1,0501	4,5	0,0015	1,0513	1,0498	125,8

La concordance paraît assez satisfaisante. L'une des causes troublant la formule de Tabarié est expliquée et éliminée, si l'on a soin, avant la distillation, de neutraliser exactement d'une quantité mesurée de NaOH N le liquide analysé. Les petites différences sont dues, en partie, au fait que la correction n'est qu'une moyenne, et, d'autre part, qu'on ne peut évaporer un liquide de ce genre, sans produire un certain louche et parfois une faible précipitation ; mais j'ai constaté que ce phénomène est beaucoup moins accusé dans les liqueurs neutralisées que dans celles qui sont restées acides.

Mais il y a plus. On remarquera que je n'ai présenté dans le tableau précédent que des produits d'une teneur relativement faible en alcool et en extrait, dans les limites habituelles des vins doux. Voici maintenant les résultats de produits dont j'ai déterminé les densités de la même façon ; ce sont des liqueurs neutres à teneur croissante d'alcool et d'extrait (saccharose ou autres), la composition de l'extrait n'entrant plus en considération prépondérante dans les lignes qui suivent, et leur signification s'appliquant à n'importe qu'elle sorte d'extrait.

s	s_1	alcool % vol.	$s-s_1+1$	extrait %	s_2 sur résidu évaporé	extrait %
1,0086	0,9686	(27,3)	1,0400	(10,4)	1,0405	(10,5)
0,9861	0,9571	(36,6)	1,0290	(7,5)	1,0313	(8,1)
0,9687	0,9397	(47,3)	1,0290	(7,5)	1,0323	(8,3)
1,0021	0,9423	(45,9)	1,0598	(15,5)	1,0649	(16,8)
1,0022	0,9392	(47,6)	1,0630	(16,3)	1,0696	(18,1)
0,9954	0,9251	(54,8)	1,0703	(18,24)	1,0789	(20,4)

La différence entre les valeurs $s-s_1$ et s_2, c'est-à-dire entre la densité calculée théoriquement du liquide privé d'alcool et celle obtenue directement sur ce liquide lui-même, s'accuse de plus en plus, au fur et à mesure de l'augmentation d'alcool, d'une part, d'extrait d'autre part.

La formule de Tabarié n'est plus applicable. C'est ici qu'intervient la deuxième cause de discordance que j'annonçais plus haut.

Tout d'abord qu'est-ce que la formule Tabarié et que signifie-t-elle? Il y a près d'un siècle que le Dr. Tabarié, de Montpellier proposa une méthode empirique de dosage d'alcool dans les vins. [3]) Il prenait une quantité connue de vin, le pesait à l'œnobaromètre, puis le soumettait à une évaporation partielle pour en chasser l'alcool, refroidissait le liquide, le ramenait au volume primitif au moyen de l'eau et le pesait de nouveau dans les mêmes conditions de température. De la différence des deux degrés trouvés, il déduisait le titre en alcool au moyen de tables spéciales que lui et ses continuateurs avaient construites. [4]) La concordance avec le dosage d'alcool, dit un auteur (Sanglé-Ferrière, Anal. de Mat. Alim. de Ch. Girard) est suffisante à 0,3° d'alcool près.

Du principe de cette équation linéaire sortit l'équation inverse dite de Tabarié; il n'y avait qu'un pas facilement franchi, et c'est sur cette formule qui, du particulier passa au général, grâce à son allure simpliste et d'une quasi évidence naturelle, que sont basées, d'une part, la méthode Houdart des chimistes français, d'autre part, notre formule $s - s_1 + 1 = s_2$, et enfin la formule générale analogue de Farsteiner [5]). Elle signifie en langage physico-chimique que les valeurs densimétriques des substances en solution sont additives.

Or, comme on peut le constater sur le tableau précédent, cette propriété vraie pour des concentrations relativement faibles, de l'ordre de celles que nous offrent les liqueurs usuelles, vins doux, vermouths, etc., ne répond plus à la réalité, dès qu'on veut l'appliquer à des produits dépassant ces proportions d'alcool ou d'extrait. Il n'y a, d'ailleurs rien qui s'oppose à une telle conception, et il est permis d'admettre, par exemple, que l'alcool n'occupe pas, à la même concentration, le même volume dans un milieu purement aqueux que dans un milieu où une partie de l'eau est remplacée par de l'extrait, des sucres, etc. Vis-à-vis de lui-même l'alcool n'occupe pas le même volume que vis-à-vis de l'eau. Il n'est, pour s'en assurer, que de consulter la tabelle de Windisch pour la détermination des richesses alcooliques en fonction de la densité; la teneur croissante en alcool n'est pas proportionnelle à la densité correspondante et le lieu des points formés par le % d'alcool en fonction de la densité n'est pas une ligne droite, mais bien une courbe d'autant plus accentuée que la concentration alcoolique est plus forte. La même constatation peut se faire sur la tabelle des extraits, mais d'une façon beaucoup moins accentuée.

On est donc dans l'obligation de conclure que la formule $s - s_1 + 1 = s_2$ n'est, en pratique comme en théorie, pas exacte à de hautes teneurs d'alcool ou d'extrait, telles qu'on les trouve dans certaines liqueurs, peu fré-

---

[3]) Pogg. Ann. 1830, 20, 625.

[4]) Bourriez, Journ. de Ph. et Ch. 5me série, t. XIV, p. 549.
Léon Périer, Journ. de Ph. et Ch. 5me série, t. XXII, p. 49.

[5]) Z. U. N. G. 1903, 6, 8; 1906, 12, 344.

quentes à la vérité. La valeur s_2, dont il faudra déduire l'exacte teneur en extrait, sera celle qui sera obtenue directement du liquide privé d'alcool, et non pas celle qui sera calculée par différence entre s et s_1, puisque s la densité du mélange n'est pas égale, à de telles concentrations, à la somme des densités des composants.

C'était à la même conclusion qu'étaient arrivés Fresenius et Grunhut dans le travail cité plus haut. Le but principal de ces lignes est d'attirer l'attention de ceux qui se trouveraient, comme nous nous sommes trouvés, devant les mêmes difficultés et de leur épargner des tâtonnements et des hésitations à résoudre une question à première vue inexplicable, tant est enracinée l'idée que la formule de Tabarié est universellement juste. Il n'est pas exagéré de dire qu'il y a une lacune d'une certaine importance à combler dans notre Manuel et qu'il devra être tenu compte des faits, dont nous avons tracé une rapide exquisse, en s'inspirant des conclusions suivantes :

1° Pour la détermination de l'extrait des liqueurs à haute teneur d'alcool ou d'extrait, la formule de Tabarié, soit la méthode indirecte doit être écartée ; elle donne une trop faible valeur.

2° L'erreur n'est pratiquement pas sensible dans les vins secs et doux et dans les liqueurs analogues.

3° Dans les autres produits, l'extrait sec doit être déterminé directement sur la densité du liquide privé d'alcool.

4° Si la liqueur contient du saccharose, il faut tenir compte de l'interversion de celui-ci lors de l'ébullition ; la densité calculée du liquide privé d'alcool ne coïncide pas avec celle qui est déterminée directement, à moins que la liqueur ne soit neutre, ou n'ait été, au préalable, neutralisée. L'extrait sec exact est, pour les liqueurs à faible teneur celui qu'on déduit de la différence $s - s_1$; pour les liqueurs à haute teneur, il faut déterminer la densité directement sur le liquide privé d'alcool et neutralisé, puis corriger cette densité d'une valeur proportionnelle à l'acidité neutralisée.