

ROYAUME DE BELGIQUE
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË
Ministerie van Koloniën

BULLETIN AGRICOLE

DU

CONGO BELGE

LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT

VOOR

BELGISCH-CONGO

VOL. XLIII — N. 3



BULLETIN D'INFORMATION

DE L'

I N E A C

INFORMATIEBULLETIN

VAN HET

NILCO

SEPTEMBRE 1952
SEPTEMBER

VOL. I — N. 3

Bulletin Agricole du Congo belge

Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo

SOMMAIRE Vol. XLIII N° 3 Sept. 1952 **INHOUD**

		Pages/Blz.
Articles originaux - Oorspronkelijke Artikelen		
Monographie agricole du District du Lac Léopold II	J.-L. ROBERT	617
Essai sur la délimitation des régions naturelles dans le Haut-Katanga	A. SCHMITZ	697
Latérites pisolithiques et scoriacées	G. WAEGEMANS	735
Dosage des matières organiques dans les eaux	R. WILBAUX	751
Les graisses synthétiques	E.-L. ADRIAENS	757
Rectification des vieilles huiles essentielles	A.-G. NEYBERGH	767
<i>Pausinystalia macroceras</i> (K. SCHUM) PIERRE - synonyme : <i>Corynanthe macroceras</i> (K. SCHUM)	L. TIHON	797
Protection du bois contre les insectes xylophages	S. STRASZEWSKA	809
Ensilage des fourrages verts	V. HÉRIN	817
La production de poisson de consommation	A.-F. DE BONT	827
Les principaux ravageurs des cotonniers dans le nord du Congo belge	J.-M. VRYDAGH	839
Visvangst en viskweek in Neder-Kongo	V. DECEUNINCK	869
Documentation officielle - Officiële Documentatie		887
Notes et Actualités - Nota's en Actualiteiten		905
Bibliographie - Boekbespreking		945
Annonces - Advertenties : I - XXIX	après/na	966

Bulletin d'Information de l'INEAC

Informatiebulletin van het NILCO

SOMMAIRE Vol. I N° 3 Sept. 1952 **INHOUD**

La présélection des semenceaux en hévéaculture	E. EVERS	145
Comment limiter les dégâts de l' <i>Helopeltis</i> du cotonnier dans l'Ubangi-Uele ?	G. SCHMITZ	191
Le bouturage du caféier Robusta	G. VALLAËYS	205
L'action du Gamatox sur les tiques	A. JEZIERSKI	229
Comptes rendus de recherches - Verslag van onderzoeken		235
Petites informations - Korte mededelingen		247

ROYAUME DE BELGIQUE
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË
Ministerie van Koloniën

Direction de l'Agriculture, des Forêts,
de l'Élevage et de la Colonisation

Directie van Landbouw, Bossen,
Vee­teelt en Kolonisatie

Bulletin Agricole du Congo Belge

Landbouwkundig Tijdschrift

voor Belgisch-Congo

VOL. XLIII

N^o 3

SEPT. 1952

4 FASCICULES PAR AN
NUMMERS PER JAAR



Photo A. DA CRUZ (Congopresse).

District du Lac Léopold II.
Aspect du paysage au confluent des eaux de la Fimi et de la Lukenie,
vu du vieux poste de Kutu.

RÉDACTION ET ADMINISTRATION
Place Royale, 7 - Bruxelles

REDACTIE EN ADMINISTRATIE
Koningsplein, 7 - Brussel

Rectification des vieilles huiles essentielles

Note préliminaire sur des essais
de rectification par redistillation à l'eau
et par fractionnement

PAR

A.-G. NEYBERGH,

Ingénieur Agronome Chimiste A. I. Lv.,
Chimiste au laboratoire de l'O. P. A. C.

I. — INTRODUCTION

Il est un fait bien connu que, par vieillissement et stockage prolongé, ce qui est parfois le cas, vu les fluctuations du marché, les essences peuvent s'altérer ; ce phénomène se produit surtout lorsque les huiles essentielles sont improprement conservées, sous l'action de l'air, de l'eau, des sels minéraux, de la lumière et de la chaleur.

L'eau, qui est un des principaux facteurs de détérioration des essences, est souvent présente (pour ne pas dire toujours) lorsque l'huile essentielle n'a pas été convenablement déshydratée après la distillation. Les sels minéraux, surtout ceux des métaux lourds, proviennent de l'attaque des vapeurs et condensats, eau + essences, sur les parois de l'alambic et du chapiteau, principalement dans les appareils à distiller construits localement, avec des moyens de fortune.

Nous avons déjà eu l'occasion de montrer combien les huiles essentielles sont attaquantées pour divers métaux (1). Ces sels minéraux dissous agissent comme catalyseurs d'oxydation. L'air et la lumière sont surtout néfastes lorsque le stockage des huiles volatiles est effectué en récipients transparents et imparfaitement remplis. Il faut donc veiller à employer des bouteilles, touries, etc. foncées, et à

utiliser celles-ci, ainsi que les fûts et estagnons, à leur *capacité maximum*, de façon à ne laisser qu'un léger matelas d'air entre le niveau du liquide et la surface du bouchon. Le mieux est, évidemment, de remplacer l'air par un gaz inerte avant de fermer le récipient.

L'altération des essences est un phénomène sur lequel on ne connaît encore que très peu, mais qui peut, en général, être attribué à une résinification partielle des terpènes, à une polymérisation de certains composés, à une interr réaction de groupements fonctionnels et à une oxydation des alcools en aldéhydes, en cétones et en acides, suivant qu'ils sont primaires, secondaires ou tertiaires.

Ces diverses modifications provoquent :

1°) Une insolubilisation partielle ou totale dans l'alcool ; on remarque souvent, suivant DRAGENDORFF (2), que les essences conservées longtemps, perdent la propriété d'être miscibles en toute proportion avec l'alcool ; elles ne se dissolvent plus clairement qu'avec très peu d'alcool ;

2°) Une modification de l'odeur qui, par vieillissement trop prononcé, perd de sa finesse et prend une nuance de térébenthine. Cependant, toutes fraîches les huiles volatiles ont de moins bonnes qualités organoleptiques que celles qui ont déjà subi, quelque temps, l'action de l'oxygène de l'air et, pour certaines, telle que celle de vétiver, elles ne s'emploient d'ailleurs qu'après avoir pris de l'âge ;

3°) Un foncement de la coloration des essences qui, fraîches, sont souvent incolores ou jaunâtres. A remarquer que même pour des huiles essentielles fraîches, la présence de cuivre donne souvent une teinte verte (vétiver, géranium, eucalyptus divers).

Une rectification par redistillation à l'eau retiendra dans le résidu les composés polymérisés, les résines et autres matières insolubles, d'où une amélioration très nette de la solubilité dans l'alcool et des autres facteurs physiques. Mais ces facteurs, quoique importants, ne pourraient justifier une telle pratique si les autres caractéristiques chimiques subissaient une altération plus profonde que celle qu'elles ont déjà subie par vieillissement. Car il n'est pas permis de dire que cette redistillation à l'eau améliorera toujours les propriétés physiques et chimiques d'une essence.

GUENTHER (3) fait d'ailleurs remarquer que, dans certains cas, cette pratique n'apportera pas nécessairement une amélioration, mais que le contraire est plutôt vrai. L'auteur parle surtout, soit d'essences altérées par des odeurs inadmissibles et désagréables, soit d'essences

trop foncées et dont la coloration est surtout due à la présence de métaux ou de très fines particules végétales ; il ne fait pas mention d'huiles essentielles vieilles par stockage prolongé.

C'est dans le but de déterminer les constantes avant et après rectification par redistillation à l'eau qu'ont été entrepris les quelques essais dont les résultats sont communiqués ci-dessous. Il est fort probable, même certain, que parfois cette pratique n'est pas à conseiller, par exemple, pour une essence riche en esthers, car il peut se produire une hydrolyse de ces derniers par une ébullition prolongée avec l'eau. Pour cela, d'autres essais seront entrepris ultérieurement sur des essences locales, car il ne nous est pas permis de conclure, en se basant sur un nombre aussi limité d'essais. Nous espérons également que d'autres laboratoires feront quelques tentatives dans ce sens et c'est pourquoi nous avons jugé utile de communiquer nos premiers résultats.

Sur certaines des essences, nous avons, de plus, effectué à titre comparatif, des rectifications sous vide, afin de juger quel est le mode de rectification qui « régénérerait » le mieux les essences altérées. Cette pratique ne pourrait cependant pas être toujours possible, sauf dans un Centre de Retraitement des huiles essentielles, car l'installation de l'appareillage est plus coûteuse et plus difficile que celle nécessaire à la simple redistillation à l'eau qui peut s'opérer dans un alambic de distillation ordinaire.

Nous donnerons d'abord le détail sur la conduite des essais ; nous dirons ensuite quelques mots sur les méthodes d'analyse. Dans certains cas, nous donnerons également nos résultats sur des essais de fractionnements. Enfin, dans les tableaux, nous rassemblerons les résultats obtenus. En annexe, nous donnerons les analyses effectuées sur des fractions obtenues dans quelques distillations industrielles fractionnées.

2. — TECHNIQUE DES ESSAIS

Environ 200 à 300 cm³ d'essence, mesurés dans une éprouvette à pied, sont mis dans un ballon d'un litre, avec une quantité double d'eau. Le ballon est chauffé, à ébullition modérée au gaz ou à l'électricité, et les vapeurs passent au travers d'une colonne de rectification d'environ 30 cm de haut, celle-ci étant remplie d'anneaux Raschig en verre. Par une ébullition lente, la coloration de l'huile essentielle recueillie est moins prononcée.

Lorsque le ballon de réception, d'une capacité de 300 cm³ était

presque rempli, le distillat eau + essence était récupéré et décanté, et la couche aqueuse était remise dans le gros ballon d'un litre ; cela, autant que possible, sans arrêter la distillation.

Cette pratique est déconseillée par GUENTHER (3), lorsqu'il s'agit d'éliminer des odeurs désagréables, car les produits provoquant ces odeurs sont, en général, plus solubles dans l'eau que les constituants principaux. Ceci est surtout le cas d'essences fraîchement distillées et dont la distillation a été mal conduite ; mais dans nos essais, là n'était pas le but poursuivi, puisque nous ne recherchions qu'une possibilité d'amélioration et des qualités physiques et chimiques et de la coloration trop prononcée des essences vieilles.

Le résidu formait une pâte souvent sirupeuse, fortement colorée, adhérant aux parois du ballon. L'essence ayant distillé, était jaunâtre très clair, et même presque incolore, et avait de bonnes qualités organoleptiques, plus fines que l'huile essentielle de départ.

Les pertes peu élevées (de 5 à 10 cm³ sur 300 cm³) ne représentent que 1,5 à 3,5 % et sont constituées par l'essence qui est restée adhérer au ballon, à la colonne et aux parois du réfrigérant.

Les rectifications sous vide (± 20 mm de pression, obtenu au moyen d'une trompe à eau) étaient effectuées dans le même appareillage.

Avant analyse, les essences étaient filtrées sur sulfate de soude anhydre.

3. — METHODES D'ANALYSE

Il n'y a aucune remarque spéciale à faire sur la détermination des indices physiques : pouvoir rotatoire spécifique (mesuré à la température ambiante, soit $\pm 25^{\circ}$ C), densité (toujours ramenée à 20° C par un facteur) et indice de réfraction (également ramené à 20° C par un facteur). Ces facteurs de correction varient suivant les essences et sont ceux de BOSART, rapportés par GUENTHER (3).

Les indices chimiques renseignés varient d'une essence à l'autre, et sont les suivants : indices de saponification, d'acides, d'esthers, d'acétylation ou d'esthers après acétylation, de formylation (à chaud), qui nous permettent de calculer les teneurs en esthers (calculés en tiglate de géranyle ou en acétate de menthyle), en alcools totaux, combinés et libres (calculés en géranol ou en menthol) et, enfin, en citronellol-rhodinol.

Le *citral* est dosé par la méthode ordinaire au bisulfite de soude, quoique certains préfèrent la méthode de BURGESS au sulfite de soude. Cette première méthode donne plus que la seconde : environ 2 à 5,5 % suivant SCHIMMEL (4) et 4 % suivant GUENTHER (3), et plus ou moins que celle au chlorhydrate d'hydroxylamine, dont les résultats sont exprimés en % en poids, tandis que pour les deux précédentes, ils sont exprimés en % en volume. Nous avons eu des chiffres plus élevés avec l'hydroxylamine qu'avec le sulfite ou le bisulfite (cfr. Tableau V), les densités des essences étant nettement inférieures à celle du *citral* (0,8972 à 15°). Si nous rapportons en % en poids les résultats analytiques renseignés à ce tableau, nous aurons :

Dosage du Citral par :	8 juin 1949	23 août 1951	25 août 1951
le bisulfite	73,6 %	69,3 %	66,25 %
le sulfite neutre	71,6 %	68,3 %	64,2 %
le chlorhydrate d'hydroxylamine	74,3 %	71,1 %	68,7 %

Les résultats au chlorhydrate d'hydroxylamine restent donc légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le sulfite et le bisulfite. D'un autre côté, les différences entre ces deux derniers procédés ne sont que de 1 à 2 %.

Il faut également faire remarquer que le dosage des aldéhydes (comme des cétones) peut être faussé, pour les vieilles essences, par suite de la présence de peroxydes qui se forment sur les doubles liaisons, et qui réagissent également avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (5).

L'*indice d'acétylation* est obtenu par traitement de l'essence à l'anhydride acétique seul, à chaud, pendant une heure. Bien que cette méthode ne dose pas tous les alcools, les tertiaires ne réagissant qu'incomplètement et, seuls, quelques secondaires (dont le menthol) étant acétylés, elle est cependant la plus couramment employée, car elle est rapide et sûre (5,6). Au point de vue des huiles essentielles de géranium et de menthe, les alcools principaux, géraninol et menthol, sont directement acétylés, ce qui justifie l'usage de ce procédé d'analyse.

La *formylation* suivant JEANCARD et SATIE (7), c'est-à-dire à chaud pendant une heure, nous donne la teneur en citronellol-rhodinol. Nous devons faire remarquer que le calcul de la proportion de citronellol-rhodinol sur alcools totaux, telle que nous la donnons, ne peut être prise que comme une indication approximative, puisque les pourcentages en alcools totaux sont calculés en géraninol, c'est-à-dire en

$C_{10} H_{18} O$, tandis que le citronellol est en $C_{10} H_{20} O$. Pourtant, les auteurs sont d'avis que c'est la méthode pratique à employer à cet effet : combiner ensemble le procédé d'acétylation qui renseigne sur la quantité totale d'alcools, et le procédé de formylation, qui décompose le géraniol et donne une estimation du citronellol (2).

Le *citronellal* est déterminé par *oximation à froid*, c'est-à-dire titrage rapide à la soude N/2 alcoolique, après ajout de chlorhydrate d'hydroxylamine à l'huile essentielle.

La teneur en *cinéol* ou *eucalyptol* est déterminée par le point de cristallisation avec l'ortho-crésol (3 g/2,1 g).

Pour le *pipéritone*, nous avons suivi la méthode de BURGESS au sulfite neutre, et pour le *phellandrène* celle qui est renseignée par SCHIMMEL (SIMON O. 14) et dans les pharmacopées, méthode dans laquelle ce terpène est précipité sous forme de nitrite, et après solubilisation dans le chloroforme, est reprécipité par l'alcool à $\pm 60\%$. Enfin, les *phénols* sont déterminés à la soude caustique à 3 %, que certains auteurs préfèrent à la soude à 5 %.

Toutes les analyses chimiques ont été effectuées en double.

En résumé, si ces procédés d'analyse ne nous donnent parfois qu'une idée approximative, nous pensons cependant qu'il est intéressant de les suivre, car s'ils sont pratiqués toujours de la même manière, ils permettent de faire des comparaisons entre les divers échantillons d'huiles essentielles analysés au laboratoire de l'O. P. A. C. et ailleurs.

C'est pour cela que lors de la détermination d'un constituant, nous précisons toujours la méthode suivie. Il ne faut surtout pas oublier que toutes les méthodes sont entièrement conventionnelles ; les recherches de mise au point de procédés d'analyse se poursuivent et il suffit de jeter un coup d'œil sur la littérature actuelle pour juger de l'état de nos connaissances et des opinions diverses exprimées au sujet de l'utilité ou de l'avantage de telle ou telle méthode sur telle autre (2, 3, 5, 6, 7).

4. — RESULTAT DES ESSAIS

1. — GERANIUM ROSAT

Les essences de géranium offrent, en général, assez bien de stabilité et supportent presque sans inconvénient un stockage prolongé, du moins dans des conditions normales de conservation, comme on peut le voir en comparant surtout les résultats d'analyse, avant redistillation à l'eau des essences faisant l'objet des deuxième et troisième essais.

Le Tableau I donne les constantes avant et après rectification par redistillation à l'eau d'une essence datant de 1947, analysée en 1949 par M. CLOSE et réanalysée en août 1951.

L'huile essentielle faisant l'objet des deux autres essais nous a été remise par un colon qui l'avait stockée, depuis 1945, telle quelle dans 4 bouteilles, dont 3 entièrement remplies et 1 à moitié. Les indices physiques de ces 3 bouteilles pleines étant, à peu de chose près, identiques, nous les avons mélangées et analysées avant et après l'essai, en janvier 1952. Quant à la quatrième bouteille, les constantes étaient nettement différentes et indiquaient un moins bon stockage. Nous avons, ici, un exemple typique de mauvaise conservation, due principalement à la présence d'air, les autres facteurs possibles d'altération étant les mêmes dans les deux cas, du moins nous le supposons. La redistillation à l'eau de cette demi-bouteille (Tableau III) a dû être interrompue après le passage de 52 cm³ sur les 200 cm³ de départ, par suite d'une ébullition irrégulière du mélange eau + essence.

Nous remarquons immédiatement que les indices physiques élevés avant rectification, se sont notablement améliorés après redistillation, surtout les solubilités dans l'alcool et les densités. Quant aux indices chimiques, les résultats sont fort divergents, et l'essai n° 2 (bouteilles pleines) se différencie nettement des deux autres, sauf pour l'indice d'acides qui diminue dans les trois cas : les proportions de citronellol-rhodinol sur alcools totaux, ainsi que les teneurs en esthers et en alcools combinés, restent identiques dans les essais 1 et 3, tandis que nous enregistrons une augmentation pour le n° 2 ; les pourcentages en alcools totaux diminuent dans ces deux mêmes cas et augmentent, par contre, pour le deuxième.

Suivant L. N. OWEN (8) : « L'acétylation du linalol donne surtout de l'acétate de géranyle. De plus, le linalol, lorsqu'il est chauffé avec de l'eau, à une température suffisamment élevée, est fortement transformé en géraniol, tandis que son oxydation en citral avec l'acide chromique, indique une conversion préliminaire, catalysée par l'acide, en alcool primaire. » Dans les cas particulier des bouteilles pleines, essai 2, nous pourrions donc supposer qu'il y a effectivement, suivant OWEN, une transformation de linalol, présent en quantité minime (suivant GOETHALS) en géraniol qui, lui, peut être dosé par l'acétylation simple. Mais, comment expliquer cette augmentation de teneur en citronellol-rhodinol, qui excède la quantité qu'il pourrait y avoir, si on suppose qu'il n'en reste plus dans le résidu, ce qui nous a été impossible à vérifier, la quantité de ce résidu étant trop faible pour nous permettre d'en effectuer une analyse complète.

Ces essais devront être repris, car il ne nous est pas permis de dire, avec certitude, si ces redistillations améliorent les constantes, à part les indices physiques. Nous pensons cependant que cette pratique, si elle n'a pas une action favorable sur les qualités de l'huile essentielle de géranium, ne les diminue pas non plus, ce qui est déjà un grand

point. Une autre question importante à devoir examiner reste la valeur olfactive de ces essences rectifiées par redistillation à l'eau. A notre point de vue, l'odeur est plus fine, moins âcre, et ne possédant plus un « piquant » qui existait avant l'essai.

A titre comparatif, nous avons donc effectué une rectification sous vide des essences de géranium numéros 2 et 3. En partant pour l'huile essentielle des bouteilles pleines, de 400 cm³ d'essence, nous avons obtenu 305 cm³ d'une huile claire, légèrement jaunâtre, et 87 cm³ d'un résidu moins sirupeux que celui de la redistillation à l'eau et dont les résultats d'analyse sont donnés également au Tableau II. Le rendement en huile volatile de rectification n'est ici que de 76 % sur brut. Les températures de passage du distillat furent successivement : 40-42° C (traces d'eau), puis montée brusque à 135° C (léger palier), 145° C (palier plus long) et redescente à 100°.

Quant à l'essence de la demi-bouteille, nous n'avons pu opérer que sur 110 cm³ qui nous ont donné 78 cm³ d'huile de rectification jaunâtre, plus foncée que la précédente et 25 cm³ d'un résidu très sirupeux dont les constantes sont consignées au Tableau III. Le rendement est donc, ici également, inférieur : 70,8 %. Les températures enregistrées pour le passage de l'essence rectifiée sont identiques à celles de l'essai avec les bouteilles pleines.

TABLEAU I
(GERANIUM)

	17 octobre 1949	4 août 1951 AVANT redistillation à l'eau	7 août 1951 APRES redistillation à l'eau
I. R. 20° C	1.4739	1.4734	1.4674
P. R. S. 25° C	— 10° 02'	— 5° 36'	— 6°
Dens. 20° C	0.9112	0.9041	0.8918
I. S.	—	88.77	76.57
I. A.	—	11.92	2.80
I. E.	89.08 (*)	76.85	73.77
I. Ac.	195.10 (*)	225.38	215.70
I. Form.	136.10 (*)	142.63	134.50
Esthers	37.70 %	32.50 %	31.20 %
Alc. totaux	62.90 %	75.55 %	70.80 %
Alc. combinés	24.50 % (*)	21.10 %	20.25 %
Alc. libres	38.40 % (*)	54.45 %	50.55 %
Citr.-Rhod.	40.60 %	42.60 %	40.05 %
Sol. Alc. 70 %	—	ins. 10 vol.	2 vol.
Citr. s/alc. tot.	64,5 %	56.3 %	56.5 %

(*) Constantes calculées d'après les autres résultats.

TABLEAU II
(GERANIUM) (bouteilles pleines)

	493 Essence brute	Redistillation à l'eau		Rectification sous vide	
		494 Essence	495 Résidu	524 Essence	525 Résidu
I. R. 20° C	1.4720	1.4683	1.5007	1.4659	1.5003
P. R. S. 25° C	— 10° 33'	— 10° 15'	— 7° 30'	— 7° 36'	— 10°
Dens. 20° C	0.8992	0.8894	—	0.8825	0.9535
I. S.	35.90	57.76	76.43	43.33	56.24
I. A.	8.55	—	9.67	3.50	6.31
I. E.	27.35	57.76	66.76	39.83	49.93
I. Ac.	192.84	213.60	—	203.08	91.21
I. Form.	152.31	184.70	—	136.04	45.14
Esthers	11.60 %	24.40 %	28.20 %	16.90 %	21.10 %
Alc. totaux	62.00 %	69.95 %	—	65.85 %	26.95 %
Alc. combinés	7.55 %	15.80 %	18.30 %	10.95 %	13.70 %
Alc. libres	54.45 %	54.15 %	—	54.90 %	13.25 %
Citr.-Rhod.	45.85 %	56.50 %	—	45.10 %	17.00 %
Sol. alc. 70 %	opal.	2 vol.	—	2 vol.	ins.
	3 vol.				10 vol.
Citr. s/alc. tot.	74 %	80.5 %	—	68.5 %	63.2 %

TABLEAU III
(GERANIUM) (demi-bouteille)

	497 Essence brute	498 Après redistilla- tion à l'eau	Rectification sous vide	
			527 Essence	528 Résidu
I. R. 20° C	1.4750	1.4626	1.4656	1.5166
P. R. S. 25° C	— 5° 27'	— 7° 30'	— 6° 36'	—
Dens. 20° C	0.9686	0.8868	0.8955	1.0085
I. S.	72.93	56.82	69.42	61.71
I. A.	15.84	1.39	14.02	14.02
I. E.	57.09	55.43	55.40	47.69
I. Ac.	192.14	171.80	190.88	—
I. Form.	156.65	138.42	140.81	—
Esthers	24.15 %	23.45 %	23.45 %	20.20 %
Alc. totaux	61.70 %	54.25 %	61.25 %	—
Alc. combinés	15.70 %	15.25 %	15.25 %	13.10 %
Alc. libres	46.00 %	39.00 %	46.00 %	—
Citr.-Rhod.	47.25 %	41.35 %	42.10 %	—
Sol. alc. 70 %	ins. 10 vol.	2 vol.	2.5 vol.	ins. 10 vol.
Citr. s/alc. tot.	76.6 %	76.3 %	68.7 %	—

Les variations entre l'huile essentielle avant et après rectification sous vide sont moins marquées qu'avant et après redistillation à l'eau :

les indices physiques se sont nettement améliorés ; quant aux constantes chimiques, elles n'ont que peu varié ; sauf l'indice de formylation et la teneur en citronellol-rhodinol qui ont subi une légère diminution dans les deux cas, plus accentuée dans celui de la demi-bouteille.

A première vue, il apparaît donc que la rectification sous vide, tout en améliorant les indices physiques (plus nettement dans une huile ayant subi une altération moindre, n° 2), ne provoque pas de fortes variations dans les indices chimiques. Mais nous n'avons ici que deux exemples, ce qui ne permet pas de conclure avec certitude.

Avant de terminer ce paragraphe sur nos essais de rectification des huiles essentielles de géranium, nous pensons, bien que cela sorte du cadre de cette note, qu'il est intéressant de communiquer les moyennes (ainsi que les extrêmes) des résultats que nous avons obtenus au laboratoire sur des échantillons du Kivu et du Ruanda (110 analyses environ).

Indice de réfraction à 20° C	1,4693 (1,4646 à 1,4768)
Pouvoir rotatoire spécifique à env. 25° C	— 11° 19' (— 5° 30' à — 15° 01')
Densité à 20° C	0,8960 (0,8863 à 0,9205)
Ind. de saponification	64,5 (31,4 à 88,8)
Ind. d'acides	4,01 (0 à 23,00)
Ind. d'esthers	60,6 (25,8 à 80,4)
Ind. d'acétylation	215,6 (183,4 à 248,2)
Ind. de formylation	146,2 (95,4 à 192,1)
Esthers (tiglate de géranyle)	25,8 % (10,9 à 43,0 %)
Alcools totaux (en géranol)	70,5 % (58,5 à 83,9 %)
Alcools combinés (en géranol)	16,8 % (7,0 à 22,8 %)
Alcools libres (en géranol)	53,6 % (41,2 à 66,2 %)
Citronellal-rhodinol	43,5 % (27,9 à 59,1 %)
Citr.-Rhod. sur alcools totaux	62,5 % (37,1 à 83,6 %)

2. — LEMONGRASS

1°) **Redistillation à l'eau** : Deux essais ont été entrepris sur essence de lemongrass (cfr. Tableaux IV et V). Le premier essai portait sur une huile essentielle datant de décembre 1950, analysée en juillet 1951 (IV). Cette essence avait une solubilité assez faible ; elle a surtout été étudiée en vue de son fractionnement, dont nous parlerons plus loin. Quant à l'huile essentielle du deuxième essai, elle datait d'avant juin 1949 et fut analysée à cette date par M. CLOSE, puis réanalysée en août 1951, avant et après redistillation (V).

La première essence, dont les constantes sont données au Tableau IV, n'était pas vieille. Elle était seulement trop colorée, rougeâtre, et s'est nettement améliorée après rectification, devenant jaunâtre très clair. Ses constantes étaient bonnes et la teneur en

citral dans les normes. Seule la solubilité faible s'est fortement améliorée.

Les résultats du second essai ne furent pas aussi intéressants ; la teneur en citral, qui avait déjà subi une diminution normale au stockage, a encore baissé après rectification par redistillation à l'eau. Seule la solubilité s'est améliorée, et la teneur en produits acétylables, calculés en géraniol, n'a pour ainsi dire pas changé.

Dans les deux cas, nous avons une hydrolyse des esthers, et les acides provenant de cette hydrolyse auront été solubilisés dans l'eau, puisque les indices d'acides ont à peine varié.

TABLEAU IV
(LEMONGRASS)

	Redistillation à l'eau	
	AVANT - 387	APRES - 388
I. R. 20° C	1.4847	1.4834
P. R. S. 25° C	— 0° 12'	— 0° 09'
Dens. 20° C	0.8861	0.8829
I. S.	20.47	8.69
I. A.	2.80	3.92
I. E.	17.67	4.77
Citral	73.0 %	73.0 %
Sol. alc. 70 %	tr. ds. 6 vol.	2 vol.

TABLEAU V
(LEMONGRASS)

	Analyse du 8 juin 1949	Redistillation à l'eau	
		AVANT 23 août 1951	APRES 25 août 1951
I. R. 20° C	1.4817	1.4816	1.4794
P. R. S. 25° C	— 0° 03'	— 0° 12'	— 0° 12'
Dens. 20° C	0.8737	0.8768	0.8632
I. S.	—	16.40	9.95
I. A.	—	0.63	0.63
I. E.	—	15.77	9.32
I. Ac.	228.0 (*)	148.38	145.43
Citral :			
bisulfite	72.0 %	68.0 %	64.0 %
sulfite	70.0 %	67.0 %	62.0 %
oximation	74.3 %	71.1 %	68.7 %
Sol. alc. 70 %	—	ins. 9 vol.	opal. 5 vol.
Sol. alc. 80 %	—	ins. 9 vol.	opal. 1 vol.
Prod. acetyl.	75.7 %	45.9 %	44.9 %

(*) Par calcul.

Remarquons en passant que cette diminution de l'aldéhyde après deux ans, telle qu'elle ressort des analyses du Tableau V, est normale. En effet, nous lisons chez GUENTHER : « La teneur en aldéhyde de certaines huiles essentielles, par exemple, lemongrass, diminue graduellement, souvent plus lentement que si l'aldéhyde (le citral, dans ce cas) est stocké tel quel. » Nous reviendrons sur cette question de la conservation au paragraphe 3.

Il faut croire que les peroxydes formés sur les doubles liaisons et qui peuvent réagir dans les vieilles essences, comme nous en avons parlé plus haut, ont pu avoir une influence dans le cas présent, quoique les différences entre les 3 résultats d'analyse au sulfite et au bisulfite d'une part, et au chlorhydrate d'hydroxylamine d'autre part, soient à peu de chose près du même ordre de grandeur avant et après redistillation à l'eau, comme en 1949. Les résultats sont cependant plus élevés pour cette dernière méthode, qui normalement donne moins.

2°) **Fractionnement** : Les deux fractionnements sur huile essentielle de lemongrass ont été effectués sur celle dont les constantes sont données au Tableau IV. Ces essais ont été entrepris en juillet 1951, avec une colonne à anneaux Raschig, identique à celle ayant servi aux rectifications. Ces fractionnements ont été opérés sous vide, le plus poussé possible, à la trompe à eau : environ 20 mm de pression, pour une pression atmosphérique d'environ 620-630 mm au niveau du Lac Kivu. A noter que ce vide subissait des fluctuations pendant l'opération, vu l'irrégularité du débit de l'eau. Ces variations étaient cependant minimes.

Au premier essai, nous avons obtenu une fraction riche en citral (99,5 % au bisulfite) et deux autres fractions à teneur plus faible, mais dont l'une n'était cependant pas négligeable, et un résidu qui ne contenait plus que des traces d'aldéhyde (cfr. Tableau VI).

TABLEAU VI
(FRACTIONNEMENT DE LEMONGRASS)

	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Résidu
T° s/20 mm	37°-70°	75°-85°	128°-133°	—
Nombre cm ³	9,5	15	115	35
I. R. 20° C	1.4662	1.4659	1.4842	1.5256
P. R. S. 25° C	0°	0°	0°	—
Dens. 20° C	—	0.8255	0.8889	0.9754
Citral	9 %	17 %	99.5 %	tr.

TABLEAU VII
(FRACTIONNEMENT DE LEMONGRASS)

	Fraction 1	Fraction 2	Résidu
T° s/20 mm	70°	110°-124°	—
Nombre cm ³	35	155	45
I. R. 20° C	1.4648	1.4828	1.5163
P. R. S. 25° C	0°	0°	—
Dens. 20° C	0.8080	0.8882	0.9601
Citral	7 %	99.5 %	9 %

Au second essai, après avoir atteint la température correspondant à la limite supérieure de la première fraction de l'essai précédent, on n'a plus séparé le distillat (cfr. tableau VII).

Les rendements en fractions riches en citral furent respectivement pour le premier fractionnement de 57,5 % (fraction 3 seule) et 65 % (fractions 2 et 3 réunies) et pour le deuxième de 62 %.

Si nous comparons les constantes trouvées pour ces fractions aux normes du citral pur, suivant JEANCARD (7) et d'un citral commercial suivant GILDMEISTER et HOFFMAN, nous remarquons qu'elles s'en rapprochent très fort (cfr. Tableau VIII).

TABLEAU VIII
(NORMES DU CITRAL PUR ET COMMERCIAL)

	Jeancard		Gildmeister Citral commercial
	Citral α	Citral β	
I. R. 20° C	1,4891	1,49001	1,482-1,489
P. R. S.	$\pm 0^\circ$	$\pm 0^\circ$	
Dens. 20° C	0,8898	0,8888	0,892-0,895 (15/15°)
Point éb. s/20 mm	118-119	117-118	

3°) **Etude de la conservation de l'essence** : Avant de terminer ce chapitre sur le lemongrass, nous devons donner d'autres résultats qui montreront l'importance que peut prendre l'altération des essences à aldéhydes. Les échantillons d'essence brute et redistillée à l'eau (Tableau IV), ainsi que les deux fractions riches en citral ont été réanalysés en février 1952. Pour la teneur en aldéhyde, nous avons trouvé après 7 mois de stockage :

Essence brute (387)	72 % pour 73 %
Essence redistill. (388)	73 % pour 73 %
Fraction 3 (1 ^{er} essai : 389)	94 % pour 99,5 %
Fraction 2 (2 ^{me} essai : 390)	94 % pour 99,5 %

Nous avons donc, pour les fractions riches, une perte plus forte que pour les deux échantillons d'essence, perte qui est de 5,5 %. Par contre, l'huile rectifiée n'a pas perdu de sa richesse en citral et l'huile brute n'a subi qu'une diminution de 1 %. Cela confirme donc la théorie de GUENTHER sur la présence, dans l'essence de lemongrass, d'anti-oxydants naturels, qui inhibent la détérioration du citral, ce qui n'est plus vrai pour un produit presque pur. Quant aux indices physiques, ils ont subi des modifications encore plus marquées, comme on peut le voir ci-dessous :

TABLEAU IX
(ESSENCE DE LEMONGRASS)

	Ind. réfr. 20° C		Pouv. Rot. 25° C		Dens. 20° C	
	7/1951	2/1952	7/1951	2/1952	7/1951	2/1952
Ess. brute (387/517)	1,4847	1,4847	— 0° 12'	— 0° 12'	0,8861	0,8942
Ess. redist. (388/518)	1,4834	1,4894	— 0° 09'	— 0° 27'	0,8829	0,9434
Fr. 3 (389/519)	1,4842	1,4854	0°	— 0° 06'	0,8889	0,9039
Fr. 2 (390/520)	1,4828	1,4844	0°	— 0° 12'	0,8882	0,8921

L'essence redistillée à l'eau, quoique ayant gardé sa même teneur en citral, semble se conserver beaucoup moins bien que l'essence brute et que les deux fractions, celles-ci également moins bien que l'essence de départ. Il est donc permis de croire que cette pratique de rectification par redistillation à l'eau n'est pas intéressante lorsque l'huile essentielle ne peut être exportée immédiatement. Et pourtant, dans ce cas-ci, les 4 échantillons avaient été conservés de la même manière : après déshydratation sur sulfate de soude, dans de petites bouteilles foncées, mais *non complètement remplies*. L'action de l'air a donc été énorme ; on se rapproche cependant de la réalité, car les fûts contenant les essences ne sont jamais entièrement remplis.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux que WILBAUX (9) avait obtenus en 1937. En effet, l'auteur avait déjà pu faire des constatations de ce genre sur des essences non déshydratées, qui s'étaient troublées par polymérisation du citral, tandis que dans une autre série d'essais, l'huile essentielle décantée avait été immédiatement fil-

trée sur sulfate de soude anhydre et mise dans des flacons secs ; dans ces conditions, l'essence resta limpide et ne se résinifia pas.

A la suite de ces résultats, nous avons repris d'autres échantillons d'essence de lemongrass, dont les analyses avaient été effectuées en octobre 1951, essences qui avaient été l'une déshydratée sur plâtre et l'autre déshydratée et centrifugée. Les constantes déterminées à cette date et 4 mois plus tard (février 1952) sont données au Tableau X. Les flacons étaient, ici, *entièrement remplis*.

TABLEAU X
(ESSENCES DE LEMONGRASS)

	Filtrée sur plâtre		Filtrée et centrifugée	
	10/51 448	2/52 521	10/51 449	2/52 522
I. R. 20° C	1,4828	1,4824	1,4820	1,4831
P. R. S. 25° C	— 0° 30'	— 0° 09'	— 0° 30'	— 0° 18'
Dens. 20° C	0,8798	0,8802	0,8782	0,8806
Citral	74,5 %	76,0 %	70,5 %	72,0 %
Sol. alc. 70 %	op. 4 vol.	op. 8 vol.	op. 4 vol.	op. 9 vol.

On remarque immédiatement que la conservation a été bien meilleure ici, puisque les indices n'ont pour ainsi dire pas varié, sauf peut-être la solubilité dans l'alcool. Le point important, qui est la teneur en citral, n'a pas subi de modification, les différences enregistrées entrant dans les limites de précision de la méthode.

GUENTHER fait des constatations identiques : au stockage, la diminution de la teneur en citral est généralement accompagnée d'un accroissement du poids spécifique. Il en donne deux exemples : une huile ayant 78 % de citral et une densité de 0,889 passe après 2 ans à 60 % seulement et 0,895 ; l'autre essence, non déshydratée est passée en 3 mois d'une teneur de 79 à 68 %, tandis que le même échantillon convenablement déshydraté n'a montré qu'une diminution de 79 à 74 %, dans les mêmes conditions. Mais l'auteur ne précise pas si les récipients étaient convenablement ou à moitié remplis.

Que peut-on conclure de ces divers résultats ?

1°) La redistillation à l'eau améliore les qualités de l'huile essentielle de lemongrass, mais celle-ci ne supporterait plus une conservation prolongée, du moins dans des conditions normales de stockage ;

2°) La déshydratation, *seule*, ne suffit pas pour assurer une bonne

conservation. Il faut que le récipient soit *entièrement* rempli, presque jusqu'à la surface interne du bouchon, car l'air est un facteur important dans l'altération des essences ;

3°) D'après les résultats d'analyse et suivant la littérature, il semble que la méthode au sulfite neutre de soude (BURGESS) soit plus exacte que la méthode au bisulfite, généralement employée.

3. — MENTHE POIVREE

L'essence ayant servi à l'essai provenait d'un bulk de divers échantillons, dont le plus ancien datait d'août 1949. Les analyses des 4 composants de ce bulk sont données au Tableau XI. Cette huile essentielle était rougeâtre foncée, avant rectification par redistillation à l'eau, et était devenue totalement incolore après traitement, avec une odeur plus fine, plus pure, et sans nuance étrangère.

Cette rectification, si elle a nettement amélioré la coloration et les qualités organoleptiques de l'essence, a cependant provoqué une perte très nette en menthol total, combiné et libre, ainsi qu'en esthers, tel qu'on peut le voir au Tableau XII. Ces derniers auront probablement été hydrolysés par ébullition prolongée avec l'eau, aussi cette diminution, si *elle était seule*, pourrait être considérée comme normale. Pour que l'essai soit concluant, il aurait fallu retrouver le menthol sous forme libre, ce qui n'a pas été le cas. Nous avons donc eu une perte en alcool beaucoup trop élevée, dont une partie est restée dans le résidu.

A titre comparatif, nous avons effectué pour cette essence-ci également, une rectification sous vide, dont les résultats sont donnés au même tableau. Partant de 150 cm³ d'essence brute, nous avons obtenu 120 cm³ d'huile claire, presque incolore et 25 cm³ d'un résidu sirupeux, très foncé. Les températures de passage du distillat furent successivement de 80°, 100°, 129° (palier assez long) puis 133-134° (nouveau palier).

Il y a assez nette concordance entre les deux modes de rectification : mêmes indices et mêmes teneurs en alcools et en esthers. Les pourcentages en phénols et en aldéhydes et cétones (au bisulfite) n'ont pas varié avant et après rectification : présence nulle dans les deux cas.

Suivant GUENTHER (3), le menthol peut être transformé par déshydratation dans un milieu acide sulfurique dilué et à l'ébullition en

TABLEAU XI
(MENTHE POIVREE)

	60 août 49 9 kg	269 février 51 5,5 kg	270 février 51 0,7 kg	271 février 51 0,7 kg
I. R. 20° C	1,4614	1,4620	1,4577	1,4592
P. R. S.	— 18° 25'	— 19° 51'	— 27° 30'	— 15°
Dens. 20° C	0,9278	0,9269	0,9059	0,9129
I. S.	—	71,9	46,0	42,6
I. A.	—	3,6	0,8	2,8
I. E.	87,1	68,3	45,2	39,8
I. Ac.	169,6	176,3	180,5	167,2
Esthers	24,3 %	24,1 %	15,9 %	14,1 %
Menthol total	53,4 %	56,5 %	58,1 %	53,2 %
Menthol combiné	30,8 %	20,0 %	12,5 %	11,3 %
Menthol libre	22,6 %	36,5 %	45,6 %	41,9 %
Sol. alc. 70 %	—	4 vol.	4,2 vol.	4,0 vol.

TABLEAU XII
(MENTHE POIVREE)

	496 Essence brute	Redistillation à l'eau		Rectification sous vide	
		515 Essence	516 Résidu	531 Essence	532 Résidu
I. R. 20° C	1,4612	1,4560	1,5024	1,4576	1,4938
P. R. S. 25° C	— 21° 54'	— 21° 45'	— 10°	— 16° 18'	— 2° 30'
Dens. 20° C	0,9127	0,9049	1,0405	0,9035	1,0077
I. S.	70,82	33,23	111,91	31,69	111,91
I. A.	4,06	—	24,68	1,00	22,44
I. E.	66,76	33,23	87,23	30,69	89,47
I. Ac.	197,75	153,01	186,22	160,86	169,25
Esthers	23,60 %	11,75 %	30,85 %	10,80 %	31,65 %
Menthol total	64,70 %	48,15 %	60,30 %	50,95 %	53,95 %
Menthol combiné	18,60 %	9,25 %	24,35 %	8,55 %	24,95 %
Menthol libre	46,10 %	38,90 %	35,95 %	42,40 %	29,00 %
Sol. alc. 70 %	3 vol.	3 vol.	—	3 vol.	—

3-p-menthène. Dans le cas de la redistillation à l'eau, nous ne sommes pas en milieu sulfurique, mais par hydrolyse des esthers, nous avons mise en liberté d'acide acétique, qui se solubilise dans l'eau.

puisqu'on ne le retrouve plus et, par conséquent, nous donnerait un milieu légèrement acide, durant une ébullition fort prolongée. Même si on supposait que les conditions de milieu fussent favorables, nous ne pourrions en dire autant pour ce qui regarde l'essai par rectification sous vide, où nous n'étions pas en milieu aqueux. Il nous faut donc trouver une autre explication à cette diminution de la teneur en menthol.

Comme les essences de menthe sont facilement oxydées et résiniées par un stockage prolongé dans de mauvaises conditions, plusieurs auteurs ont déjà essayé de remédier à cet inconvénient en « régénérant » les huiles essentielles altérées. D'après ELLIS, FAWCETT et d'autres (10), l'essence subit des modifications physico-chimiques, dont un accroissement *apparent* en menthol et en esthers ; en effet, les résines qui se sont formées peuvent réagir avec la potasse caustique et par là fausser les résultats à la saponification. L'essence brute ne serait donc pas aussi riche en menthol que ne l'indique le résultat et par rectification, soit sous vide, soit par redistillation à l'eau, les résines ayant été éliminées, les teneurs renseignées seraient plus exactes.

Il est un fait que la redistillation est d'usage courant, comme l'ont montré les mêmes auteurs, surtout pour les huiles essentielles vieilles et colorées. Les pertes seraient de l'ordre de 4 à 22 %, et les indices de réfraction et d'esthers seraient abaissés, tandis que la teneur en menthol varierait et serait soit plus élevée, soit plus basse ; ceci dépendrait fort probablement de cette teneur en résines. Enfin, suivant VARENTSOV (11), on obtient de meilleurs résultats en rectifiant par redistillation à l'eau. D'après cet auteur, il existerait une nette relation entre les qualités organoleptiques de l'essence et ses indices physiques, dont la densité et le pouvoir rotatoire augmenteraient en même temps que l'odeur s'améliorerait, tandis que la teneur en menthol subirait de même une augmentation.

Dans le cas de cette essence vieille, il ne faudrait donc pas prendre les résultats obtenus comme représentant réellement les teneurs en menthol et en esthers, et les « pertes » enregistrées par les deux rectifications ne seraient pas des pertes en alcool, mais en résines.

D'après cet unique essai, il ne nous est donc pas possible de conclure avec certitude et l'étude devra être reprise lorsque nous disposerons d'autres échantillons de vieilles huiles essentielles de menthe poivrée.

4. — EUCALYPTUS DIVES

1°) Redistillation à l'eau. — Sur une vieille essence datant d'avant 1949, nous avons effectué une redistillation à l'eau. Les résultats d'analyse avant et après rectification sont donnés au Tableau XIII.

Partant de 100 cm³, nous avons obtenu 73 cm³ d'essence rectifiée et 18 cm³ d'un résidu rougeâtre, sirupeux, qui contenait encore des quantités appréciables de pipéritone. La perte en huile a été assez élevée : 9 %. La redistillation a duré environ 8 heures, et l'eau ayant distillé avec l'essence, n'a pas été remise dans le ballon à distillation, comme pour les autres essais. Elle a été remplacée par de l'eau pure.

Les constantes se sont nettement améliorées après traitement, et la teneur en pipéritone, au sulfite neutre de soude, est très bonne, après rectification. Il y a cependant, comme nous l'avons déjà dit, une

TABLEAU XIII
(EUCALYPTUS DIVES)

	Essence brute	Redistillation à l'eau	
		Essence	Résidu
Nombre cm ³	100	73	18
I. R. 20° C	1,4886	1,4824	1,5035
P. R. S. 25° C	— 20° 54'	— 35° 51'	—
Dens. 20° C	0,9563	0,9232	—
Pipéritone	63,5 %	67,5 %	± 60 %
Sol. alc. 70 %	insol.	2 vol.	insol.

TABLEAU XIV
(EUCALYPTUS DIVES - FRACTIONNEMENT)

	Fraction 1	Fraction 2	Résidu
Quantité cm ³	1500	1750	150
% fraction	42,8 %	50,0 %	4,3 %
I. R. 20° C	1,4766	1,4828	1,5101
P. R. S. 25° C	— 65°	— 21° 27'	+ 3°
Dens. 20° C	0,8699	0,9326	0,9769
Pipéritone	5,5 %	91,0 %	—
Phellandrène (°)	2,1 %	—	—
Phénols (=)	2,5 %	—	—

(*) Dosé au sulfite neutre de soude.

(°) Dosé sous forme de nitrite.

(=) Dosé à la soude à 3 %.

légère perte, car la teneur en cétone du résidu est encore trop forte, et le rendement à la redistillation sur essence brute, qui n'est que de 73 %, est très faible. Nous ne disposons pas, malheureusement, de plus d'essence, sinon nous aurions pu, en partant d'une plus grande quantité d'huile essentielle, augmenter ce rendement. Notons pourtant que le but principal de ces essais était principalement d'étudier l'influence des rectifications sous vide ou par redistillation à l'eau, et accessoirement d'en calculer le rendement.

2°) **Fractionnement.** — Nous avons effectué au laboratoire de l'O. P. A. C., plusieurs fractionnements sur essence d'*Eucalyptus Dives*. Nous avons pu ainsi obtenir une fraction ayant une teneur de 85 à 91 % en pipéritone, avec un rendement au fractionnement de 50 % environ sur essence brute. Nous donnons au Tableau XIV, les résultats d'analyse sur le dernier fractionnement, pour lequel nous sommes partis de 3,5 litres.

Avant tout, nous devons faire remarquer que les huiles essentielles d'*Eucalyptus Dives* que nous avons analysées au laboratoire, appartiennent plutôt au « Type » ou à la « Var. A », qu'aux deux autres variétés ; nous n'avons pu y déceler du cinéol et les indices physiques se rapprochent très fort de ces variétés A et Type, pourtant la teneur en phellandrène était inférieure à celle normalement renseignée pour ces variétés Type et A, respectivement 40 % et 60-80 %.

L'intérêt de cette rectification sur place, afin d'obtenir une essence enrichie en pipéritone, réside uniquement dans l'utilisation possible de la première fraction, pauvre en cétone et contenant surtout les terpènes, dont le phellandrène. Nous avons pu remarquer que c'est un bon détachant de peinture, cambouis, etc... et convenant très bien pour débloquer des boulons rouillés.

En général les essences d'*Eucalyptus* offrent de grandes possibilités industrielles : rénovation de tapisseries, germicides, anti-détonants, anti-parasites pour le mouton, etc... C'est en Australie, dont approximativement les $\frac{3}{4}$ de la végétation continentale sont constitués d'*Eucalyptus*, que l'usage des essences extraites de ces diverses variétés est le plus poussé et surtout fort étudié.

Les constantes de la fraction 2 à 91 % de pipéritone sont légèrement différentes des normes de la cétone :

I. R. 20° C = 1,4837 à 1,4850 ; P. R. S. = — 50° ; densité = 0,938.

5. — EUCALYPTUS MAC ARTHURI

1°) **Redistillation à l'eau.** (Tableau XV) — L'essence faisant l'objet de cette rectification n'était pas pure et contenait du cinéol. Elle a surtout été étudiée pour son fractionnement, et cet essai n'a été entrepris que pour avoir une idée approximative du degré d'hydrolyse des esthers. La teneur initiale en acétate de géranyle était faible et a assez fortement diminué à la redistillation, ce qui est logique. Nous remarquons également une légère diminution des indices physiques : indice de réfraction et densité.

2°) **Fractionnement.** (Tableau XVI). — Cette question est plus intéressante, vu la pauvreté initiale de l'essence en esthers. Les résultats ne sont cependant pas fort encourageants. Pour 500 cm³ d'essence brute, nous avons obtenu 3 fractions et un résidu totalisant 490 cm³, soit une perte de 2 %. Le rendement en fraction riche en acétate de géranyle n'est que de 38,4 %, beaucoup trop faible. Dans un essai préliminaire, il fut encore moins élevé : 21,3 % pour une fraction ayant une teneur en esthers de 64,9 %. L'essence brute ne titrait ici que 25 % en acétate de géranyle, teneur trop faible pour la rendre commerciale.

Au cas où un débouché intéressant existerait pour les fractions de tête et de queue, ce fractionnement pourrait être effectué, encore faudrait-il que les quantités d'huiles essentielles d'Eucalyptus Mac Arthuri soient plus importantes qu'actuellement.

TABLEAU XV

(EUCALYPTUS MAC ARTHURI - Rectification)

	Redistillation à l'eau	
	398 - AVANT	399 - APRES
Ind. réfr. 20° C	1,4643	1,4622
Pouv. rot. 25° C	+ 2° 30'	+ 2° 30'
Densité 20° C	0,9135	0,9062
Ind. de saponification	137,8	113,2
Ind. d'acides	2,8	1,4
Ind. d'esthers	134,4	111,8
Esthers (acétate)	47 %	39,5 %
Cinéol (à ac. phosphorique)	27 %	± 30 %
Sol. alc. 70 %	3,5 vol.	3,5 vol.

TABLEAU XVI
(EUCALYPTUS MAC ARTHURI - Fractionnement)

	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Résidu
Tempér. s/20 mm	75°	108°	125-140°	—
Quantité en cm ³	215	27	192	56
% fract. s/essence	43,0 %	5,4 %	38,4 %	11,2 %
Ind. réfr. 20° C	1,4591	1,4630	1,4647	1,4862
Pouv. rotat. 25° C	+ 5° 51'	— 1° 33'	— 1°	+ 5°
Densité 20° C	0,9027	0,8927	0,9132	0,9585
Ind. de saponif.	7,9	49,5	214,3	185,8
Ind. d'acides	3,4	8,1	0,8	4,8
Ind. d'esthers	4,5	41,4	213,5	181,0
Esthers	1,6 %	14,5 %	74,6 %	63,3 %

5. — CONCLUSIONS

Le nombre d'essais est trop peu élevé pour pouvoir tirer des conclusions certaines et nettes de cette étude, dont nous n'avons communiqué que les premiers résultats, et qui devra être poursuivie, car elle est d'intérêt général. Il nous est cependant permis de dire que, dans quelques cas, la redistillation à l'eau améliore les vieilles essences, tant au point de vue de leur coloration et de leurs qualités organoleptiques, qu'au point de vue de leurs constantes ; mais dans d'autres cas, cette rectification s'avère dangereuse et n'est pas à conseiller.

Dans la première catégorie, nous pourrions classer l'huile essentielle de géranium par exemple, et dans la seconde catégorie, l'essence d'*Eucalyptus Mac Arthuri*. En plus, la conservation ultérieure des essences redistillées à l'eau semble fort délicate et mérite également d'être étudiée plus à fond : l'altération profonde qu'ont subie les huiles essentielles mal conservées paraîtra neutralisée par la rectification, mais elle peut reprendre plus tard, et cela d'autant plus facilement, qu'elle aura été plus complète antérieurement.

C'est pour ce motif, qu'il importe, avant tout, pour éviter de devoir recourir à cette pratique, de conserver les essences dans les meilleures conditions possibles : absence d'eau, d'air et de métaux, et à l'abri de la lumière. Dans le cas où il faut avoir recours à une « régénération », les résultats sont meilleurs si l'essence n'a pas été trop fortement altérée (cfr. l'exemple de l'huile essentielle de géranium).

6. — ANNEXE

FRACTIONNEMENT A LA DISTILLATION

Il est souvent intéressant d'effectuer un fractionnement à la distillation même, comme nous avons déjà pu le faire pour l'essence de vétiver, en même temps que nous suivions des essais entrepris par un colon (13).

Nous avons eu l'occasion d'analyser quelques fractions recueillies par le distillateur lui-même en cours de distillation, et qui avaient été remises au laboratoire aux fins d'analyse. Les renseignements ne furent pas toujours complets. Il s'agit de fractions d'huile essentielle d'*Eucalyptus citriodora* et d'*Eucalyptus Smithii*.

1. — *Eucalyptus citriodora*.

Il y avait quatre fractions, dont les trois premières sont, à peu de chose près, identiques. Nous ne pouvons malheureusement donner la proportion de chacune de ces fractions sur l'ensemble de l'huile essentielle. Par calcul, en se basant sur le pourcentage en citronellal de l'essence elle-même, nous aurions pour la dernière fraction une proportion de 34,3 % sur la totalité de l'huile essentielle recueillie. Pourtant, d'après les résultats d'analyse, il serait intéressant d'éliminer cette fraction 4, de façon à avoir une teneur moyenne en citronellal, pour les 3 autres fractions, de 74 % environ, ce qui fournirait une essence de bien meilleure qualité que celle à 50 % d'aldéhyde.

Voici les résultats obtenus à l'analyse :

	Fract. 1 443	Fract. 2 444	Fract. 3 445	Fract. 4 446	Essence 447
I. R. 20° C	1,4499	1,4502	1,4508	1,4717	1,4587
P. R. S. 25° C	+ 0° 24'	+ 0° 24'	+ 0° 24'	— 0° 57'	0°
Dens. 20° C	0,8632	0,8639	0,8647	0,8942	0,8772
Citronellal	75,4 %	73,3 %	73,3 %	4,2 %	50,0 %
Sol. alc. 70 %	4 vol.	4 vol.	4 vol.	ins. 10 vol.	4,5 vol.

Les dernières portions des huiles volatiles passent souvent difficilement et l'intérêt de la récolte de ces fractions dépend autant de la teneur en citronellal que du supplément de chauffage nécessaire pour son obtention et de la perte de temps retardant la distillation suivante. Dans ce cas-ci, la teneur beaucoup trop faible de cette fraction fait baisser fortement la moyenne générale de l'essence et n'est plus intéressante à recueillir.

2. — Eucalyptus Smithii.

Trois essais ont été effectués chez un colon, dont deux avec de la vapeur surchauffée et un avec de la vapeur saturée. Les Tableaux XVII à XIX nous donnent les résultats des analyses, avec les proportions des fractions sur l'ensemble de l'essence, le nombre de litres de petites eaux, le temps de passage de l'huile et la température de la vapeur à la chaudière. Tous ces renseignements nous ont été fournis avec les échantillons et n'ont pas été contrôlés par nous-mêmes.

Dans ces trois essais, on remarque immédiatement que le cinéol passe abondamment dès le début, puis de plus en plus lentement, jusqu'à tomber à une teneur assez faible après une heure environ. A ce moment, il y aurait donc intérêt à arrêter la distillation et à en recommencer une autre. Si nous calculons la moyenne pondérale des diverses fractions, nous aurons pour une essence finale une teneur moyenne en cinéol pour ces trois distillations :

Premier essai :

Fractionnements

1 à 8	72,5 % de l'essence totale et 71,7 % cinéol - 30 minutes
1 à 9	82,3 % de l'essence totale et 71,1 % cinéol - 50 minutes

Deuxième essai :

Fractionnements

1 à 8	70,3 % de l'essence totale et 71,5 % cinéol - 30 minutes
1 à 9	79,4 % de l'essence totale et 70,5 % cinéol - 45 minutes
1 à 10	88,1 % de l'essence totale et 69,3 % cinéol - 70 minutes

Troisième essai :

Fractionnements

1 à 8	69,6 % de l'essence totale et 72,8 % cinéol - 30 minutes
1 à 9	78,2 % de l'essence totale et 72,2 % cinéol - 40 minutes
1 à 10	86,9 % de l'essence totale et 71,3 % cinéol - 65 minutes
1 à 11	95,9 % de l'essence totale et 69,8 % cinéol - 160 minutes

TABLEAU XVII
(EUCALYPTUS SMITHII)

Premier essai : DISTILLATION FRACTIONNEE A LA VAPEUR SURCHAUFFEE

	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4	Fr. 5	Fr. 6	Fr. 7	Fr. 8	Fr. 9	Fr. 10	Fr. 11
Heure de prélèvement	6 h 25'	6 h 28'	6 h 33'	6 h 40'	6 h 42'	6 h 44'	6 h 46'	6 h 54'	7 h 15'	8 h 42'	10 h 10'
Litres d'eau	5	10	13	21	24	26	30	38	60	120	193
T° Chaudière	202°	202°	185°	175°	172°	172°	174°	174°	174°	160°	135°
Quantité essence (cm ³)	695	691	680	622	710	715	713	700	735	746	607
% sur essence totale	9.1 %	9.05 %	8.9 %	8.15 %	9.3 %	9.4 %	9.35 %	9.2 %	9.65 %	9.8 %	8.1 %
I. R. 20° C	1,4571	1,4564	1,4557	1,4564	1,4566	1,4572	1,4571	1,4574	1,4592	1,4620	1,4673
P. R. S. 25° C	+ 3° 21'	+ 3° 18'	+ 3° 06'	+ 3° 06'	+ 3° 09'	+ 3° 15'	+ 3° 27'	+ 3° 45'	+ 5°	+ 7° 12'	+ 10°
Dens. 20°	0,9168	0,9168	0,9168	0,9168	0,9168	0,9168	0,9161	0,9148	0,9138	0,9098	0,9088
I. S.	16,7	13,5	13,5	11,9	13,5	10,4	10,4	15,1	11,9	16,7	18,2
I. A.	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,7	0,6	0,8	1,1	1,9
I. E.	16,1	13,1	13,1	11,3	13,1	10,0	9,7	14,5	11,1	15,6	16,3
Cinéol	76.1 %	67.2 %	74.2 %	75.0 %	74.8 %	65.2 %	71.6 %	70.2 %	64.5 %	± 45 %	± 40 %

Total de l'essence : 7614 cc pour environ 500 kg de matière. Rendement d'environ 1,52 %. — Test du phellandrène, négatif dans toutes les fractions. — Chargement de la matière à 5 h, fini à 6 h. Admission de la vapeur à 5 h 10'. Distillation commence à 6 h 10' (premières gouttes). Fin de distillation à 10 h 15', et récolte de l'essence restant dans le florentin.
Essai d'orientation, peu régulier dans le réglage de la température de la vapeur.

TABLEAU XVIII
(EUCALYPTUS SMITHII)

Deuxième essai : DISTILLATION FRACTIONNEE A LA VAPEUR SURCHAUFFEE

	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4	Fr. 5	Fr. 6	Fr. 7	Fr. 8	Fr. 9	Fr. 10	Fr. 11	Fr. 12
Heure du prélèvement	4 h 04'	4 h 09'	4 h 12'	4 h 14'	4 h 17'	4 h 23'	4 h 26'	4 h 35'	4 h 48'	5 h 15'	7 h 23'	7 h 25'
Litres d'eau	5	7	9	11	14	20	23	32	45	74	213	—
T° vapeur	165°	165°	165°	165°	170°	165°	170°	170°	175°	175°	150-175°	—
Quantité essence	740	730	720	720	700	720	720	655	735	710	735	225
% fractions	9,1 %	9,0 %	8,9 %	8,9 %	8,6 %	8,9 %	8,9 %	8,05 %	9,05 %	8,75 %	9,05 %	2,8 %
I. R. 20° C	1,4564	1,4567	1,4570	1,4579	1,4570	1,4564	1,4574	1,4590	1,4592	1,4612	1,4641	1,4675
P. R. S. 25° C	+ 3° 45'	+ 3° 45'	+ 3° 45'	+ 3° 39'	+ 3° 30'	+ 3° 45'	+ 4° 03'	+ 4° 36'	+ 5° 30'	+ 6° 39'	+ 7° 30'	+ 8° 30'
Dens. 20° C	0,9149	0,9150	0,9150	0,9154	0,9150	0,9145	0,9141	0,9131	0,9110	0,9091	0,9108	0,9151
Cinéol	73,0 %	72,0 %	72,0 %	71,0 %	71,5 %	72,0 %	72,0 %	68,5 %	63,0 %	58,0 %	± 51,0 %	± 45,0 %

Total de l'essence : 8110 cc. Il y a probablement eu une légère perte à la fraction 8, la bouteille étant parvenue fendue. Matière verte distillée : 510 kg, soit un rendement de 1,59 %.

Chargement de la matière verte à 3 h 15', fini à 3 h 55'. Ouverture de la vapeur à 3 h 20'. Distillation débute à 4 h et finit à 7 h 25'. Recueille les dernières portions d'essence restant dans le florentin (Fraction 12).

TABLEAU XIX
(EUCALYPTUS SMITHII)

Troisième essai : DISTILLATION FRACTIONNEE A LA VAPEUR SATUREE

	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4	Fr. 5	Fr. 6	Fr. 7	Fr. 8	Fr. 9	Fr. 10	Fr. 11	Fr. 12
Heure du prélèvement	11 h 15	11 h 18'	11 h 21'	11 h 24'	11 h 25'	11 h 30'	11 h 35'	11 h 43'	11 h 56'	12 h 22'	13 h 55'	14 h 39'
Litres d'eau	8	11	14	17	18	23	29	37	51	80	141	185
Quantité essence	730	720	730	730	680	670	680	720	700	710	730	330
% fractions	8,95 %	8,90 %	8,95 %	8,95 %	8,35 %	8,25 %	8,35 %	8,9 %	8,6 %	8,8 %	8,95 %	4,05 %
I. R. 20° C	1,4566	1,4567	1,4565	1,4570	1,4571	1,4572	1,4572	1,4577	1,4583	1,4604	1,4623	1,4677
P. R. S. 25° C	+ 3° 39'	+ 3° 42'	+ 3° 42'	+ 3° 39'	+ 3° 48'	+ 3° 57'	+ 4° 15'	+ 4° 39'	+ 5° 15'	+ 6° 15'	+ 7° 18'	+ 9° 24'
Dens. 20° C	0,9164	0,9164	0,9155	0,9162	0,9167	0,9167	0,9157	0,9147	0,9137	0,9127	0,9127	0,9167
Cinéol	76,0 %	73,0 %	75,0 %	73,0 %	72,0 %	72,0 %	72,0 %	69,5 %	67,5 %	63,0 %	56,0 %	\pm 50 %

Quantité totale d'essence : 8130 cc, pour une quantité de matière verte de 505 kg, soit un rendement de 1,61 %.

Début du chargement de l'alambic à 10 h 25' et fin à 11 h 05'. Distillation débute à 11 h 10' et finit à 14 h 39' : recueille alors des dernières portions d'huile essentielle dans le florentin (Fraction 12).

Après une heure, il y a donc 84 à 86 % de l'essence qui ont distillé, avec une teneur en cinéol variant de 69,5 à 71 %. Comme cette huile essentielle doit, de toute façon, subir une rectification, car elle est trop colorée, on pourrait prolonger la distillation au delà de l'heure. Mais l'essence ne distille plus alors que très lentement, et le chauffage supplémentaire demandé, ainsi que la diminution éventuelle du nombre de distillations journalières, ne seraient pas payés par le léger gain d'huile essentielle.

Ces deux essais montrent qu'il est souvent très intéressant d'effectuer de ces distillations fractionnées qui permettent de juger, pour chaque installation et pour chaque plante, de la durée nécessaire et économique de la distillation.

Costermansville, le 15 mars 1952.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. WILBAUX et A. G. NEYBERGH. — *Essais de corrosion de divers métaux et alliages susceptibles d'être utilisés pour la distillation et l'emballage des huiles essentielles.* « Bull. Agric. du Congo Belge », 1951, Vol. 42, n° 2.
- (2) J. P. DURVELLE. — *Fabrication des essences et des parfums.* 1930.
- (3) E. GUENTHER. — *The Essential Oils.* 1949-1950, Vol. I à IV.
- (4) SCHIMMEL & C°. — *Bericht.* Oct. 1908, 76.
- (5) M^{me} DE DORTAN-SONTAG. — *Le contrôle analytique des huiles essentielles.* « Ind. de la Parfum. », 1948, Vol. 3, n° 7, p. 102.
- (6) M^{lle} J. PATIN et M. VIGNEAU. — *Analyses des huiles essentielles.* « Ind. de la Parfum. », 1947, 2, 9, p. 303 ; 1948, 3, 3, p. 81 ; 1949, 4, 4, p. 257.
- (7) P. JEANCARD. — *Les Parfums, Chimie et Industrie.* 1927.
- (8) L. N. OWEN. — *Molecular rearrangements in the terpene field - Perf. and Ess. Oil Record.* 1950, 41, 1, p. 4.
- (9) R. WILBAUX. — *Quelques essais de distillation d'essence de Lemongrass au Congo Belge.* « Journ. d'Agron. Colon. », Brux., 1937 (29-30 janv.).
- (10) ELLIS, FAWCETT, GAYLOR and BLADINGER. — *A study of some factors affecting the yield and marked value of Peppermint oils.* Bull. n° 461, 1941 « Purdue Univ., Agr. Experim. Sta., Indiana ».
- (11) VARENTSOV. — *Chem. Abstracts*, 37, 1943, 3758.

- (12) D^r G. GOETHALS. — *De geraniumolie van Belgisch Congo*. « Bull. Agric. du Congo Belge », 1942, 33, 1, p. 106.
- (13) R. WILBAUX et A. G. NEYBERGH. — *Essais de distillation et données analytiques sur l'essence de Vétiver du Kivu*. « Bull. Agric. du Congo Belge », 1951, 42, 4, p. 901.
- (14) O. SIMON. — *Manuel de Laboratoire pour l'Industrie des Parfums*, 1926.

SAMENVATTING

Rectificatie van oude aetherische oliën.

Het is een welbekend feit dat aetherische oliën door bewaren en verouderen in waarde verminderen. De voornaamste oorzaken hiervan zijn de aanwezigheid van water en minerale zouten, alsook het blootstellen aan licht en lucht.

De belangrijkste wijzigingen zijn de volgende : de olie wordt geheel of gedeeltelijk onoplosbaar in alcohol ; de geur verliest aan fijnheid (terpentijnreuk) ; de kleur die oorspronkelijk helder of geelachtig is wordt donkerder. Door herdistillatie met water kunnen de onoplosbaar geworden bestanddelen verwijderd worden. Ook de fysische eigenschappen kunnen er in bepaalde gevallen aanzienlijk door verbeterd worden ; soms echter worden zij er sterk door beschaagd. Bij iedere proef werden de scheikundige en natuurkundige eigenschappen van de te ontleden monsters bepaald vóór en na de analyse.

De techniek en de aangewende methoden ter bepaling van het gehalte aan geurstoffen en van de fysische constanten wordt beschreven.

Het onderzoek werd uitgevoerd op aetherische oliën van Geranium, Lemongrass, Pepermunt, Eucalyptus dives en E. Mac Arthuri. Uit deze eerste uitslagen kunnen nog geen vaste besluiten getrokken worden. Er valt nochtans reeds uit af te leiden dat in enkele gevallen de hoedanigheid op alle gebied verbeterd wordt, b. v. voor de Geraniumolie. In andere gevallen, zoals voor de olie van Eucalyptus Mac Arthuri, blijkt de herdistillatie gevaarlijk te zijn en te moeten afgeraden worden. Verder moeten de oliën, die een tweede distillatie ondergaan hebben, zorgvuldiger bewaard worden daar zij des te

gemakkelijker verminderen in waarde naarmate zij in mindere of meerdere mate ontaard waren vóór de regeneratie. Het is dus ten zeerste aangewezen zoveel mogelijk te voorkomen op een herdistillatie beroep te moeten doen, door de oliën in optimale voorwaarden te bewaren, 't is te zeggen : vrij van water, lucht, licht en minerale stoffen.

In bijlage geeft de auteur enkele nota's over de winning van aetherische olie door gefractioneerde distillatie van Eucalyptus Citriodora en E. Smithii. Hieruit blijkt dat het zeer nuttig kan zijn soms de gefractioneerde distillatie toe te passen, daar hierdoor de noodzakelijke en economische duur van de distillatie kan bepaald worden voor iedere inrichting en voor iedere reukplant.