

SOLUTIONS PAR LE VIN

VINS MÉDICINAUX

GENOLÉS

Le vin, comme l'eau et l'alcool, est susceptible de dissoudre les principes actifs de une ou plusieurs substances médicamenteuses. Ce sont ces solutions qui constituent les *vins médicaux*.

En pharmacie, pour préparer les vins médicaux, on emploie les vins rouges, les vins blancs et les vins de liqueur.

Le vin rouge, le plus ordinairement employé, est formé d'eau, d'alcool, d'acides organiques, principalement des acides tartrique, succinique, œnanthylrique et acétique, libres, ou combinés en partie à la potasse et à la chaux; on y trouve, en outre, de la glycérine, du sucre, du tanin, des matières colorantes, une petite quantité de principes éthers, variables suivant la nature des vins; enfin, des sels inorganiques, notamment des chlorures et des sulfates.

La richesse alcoolique varie dans des limites assez étendues; elle est en moyenne de 9 à 12 p. cent pour les vins de France; elle s'élève jusqu'à 16 à 18 p. cent dans les vins de liqueur, comme le vin de Malaga. Elle se détermine au moyen de l'appareil de Gay-Lussac, légèrement modifié par Salleron.

Cet appareil se compose d'un ballon en verre A que l'on chauffe avec une lampe à alcool; on y verse le vin préalablement mesuré avec une éprouvette graduée; on adapte au col, à l'aide d'un bouchon, un tube en caoutchouc T, qui communique avec un

petit serpentin S. On recueille le liquide qui distille dans l'éprouvette E; on arrête l'opération lorsque le tiers du produit a passé à la distillation; on ajoute à ce produit de l'eau pour ramener son

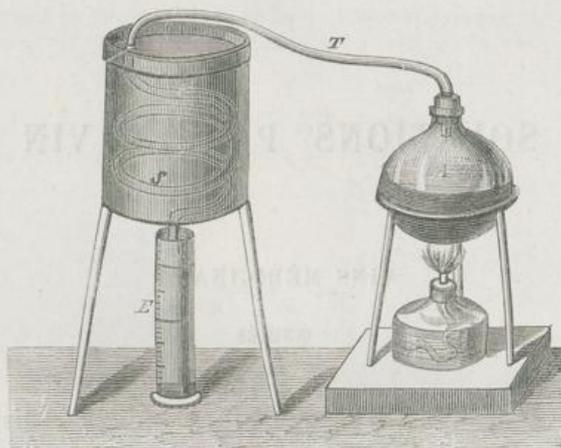


FIG. 62.
Appareil Salleron.

volume à celui du vin primitivement employé, et on prend le degré alcoométrique à l'acide de l'alcoomètre centésimal.

Lorsque le vin est très alcoolique, comme celui de Madère ou de Malaga, il faut pousser plus loin la distillation et recueillir la moitié du produit.

Vidal a fait connaître un appareil qui conduit au même résultat, appareil connu sous le nom d'*ébullioscope*.

L'*ébullioscope* est fondé sur ce fait que les matières tenues en dissolution dans le vin n'ont qu'une influence insignifiante sur le point d'ébullition, et que celui-ci dépend dès lors des proportions d'eau et d'alcool qui se trouvent en présence.

L'*ébullioscope* Vidal, perfectionné par Jacquelain et Maligrand, se compose d'une bouillotte conique contenant le vin et portant à sa partie supérieure un disque à vis percé de deux ouvertures, l'une donnant passage à un thermomètre coudé à angle droit, dont le réservoir plonge à volonté dans le liquide ou dans la vapeur; l'autre, à un réfrigérant condensateur ajusté à vis. Cette bouillotte communique inférieurement, par deux ouvertures diamétralement

opposées, avec un petit tube disposé en cercle et contenant par conséquent du vin. En chauffant une partie seulement de ce tube avec une lampe à mèche de combustion uniforme, le vin, dont la température s'élève graduellement, circule de bas en haut, échauffe celui de la bouillotte, jusqu'à ce que la masse entre en ébullition. A ce moment, la colonne mercurielle du thermomètre commence à se fixer et se maintient au même point pendant 8 à 10 minutes. Cette constance est évidemment due à ce que les va-

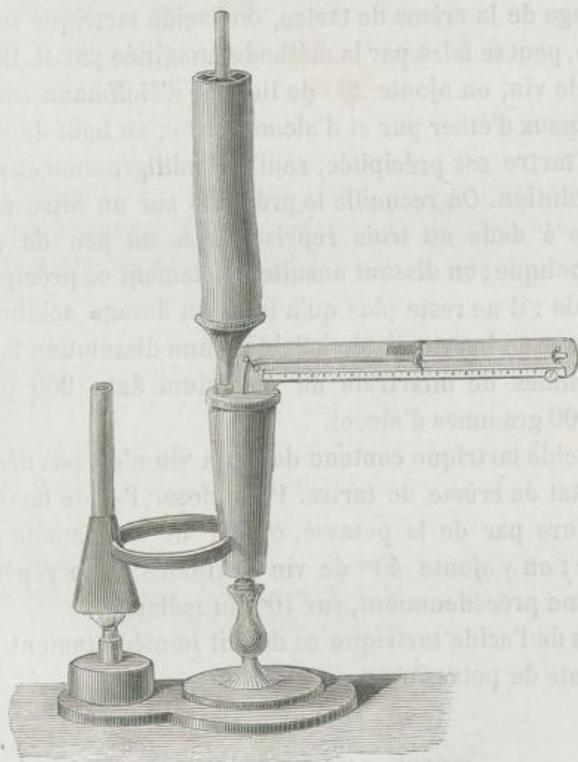


FIG. 63.
Ébullioscope Vidal.

peurs hydro-alcooliques, qui se forment continuellement, sont condensées dans le réfrigérant et que ces vapeurs condensées, en retombant dans la bouillotte, viennent rendre au vin sa composition primitive.

Une règle horizontale, qui s'applique contre le thermomètre, porte une échelle mobile et graduée, pour l'indication des degrés alcooliques, depuis zéro jusqu'à 25°. Cette graduation s'obtient facilement en opérant au préalable sur des mélanges connus d'eau et d'alcool.

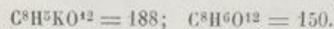
L'ébullioscope, perfectionné par l'addition d'un condensateur, donne en quelques minutes des indications rapides et très exactes sur la richesse alcoolique d'un vin quelconque, et, en général, sur les liquides alcooliques peu chargés de principes solubles.

Le dosage de la crème de tartre, de l'acide tartrique total et de la potasse, peut se faire par la méthode imaginée par M. Berthelot.

A 10^{cc} de vin, on ajoute 20^c de liqueur d'Hoffmann (mélange à volumes égaux d'éther pur et d'alcool à 90°); au bout de 48 h., la crème de tartre est précipitée, sauf un milligramme environ qui reste en solution. On recueille le précipité sur un filtre sans plis, on le lave à deux ou trois reprises avec un peu de mélange éthéro-alcoolique; on dissout ensuite exactement ce précipité dans l'eau chaude: il ne reste plus qu'à faire un dosage acidimétrique avec de l'eau de baryte, titrée à l'aide d'une dissolution faite avec deux grammes de bitartrate de potassium dans 900 grammes d'eau et 100 grammes d'alcool.

Tout l'acide tartrique contenu dans un vin n'est pas nécessairement à l'état de crème de tartre. Pour doser l'acide tartrique total, on sature par de la potasse, ou par de l'acétate de potasse, 10^{cc} de vin; on y ajoute 40^{cc} de vin ordinaire et on répète le dosage, comme précédemment, sur 10^{cc} du mélange.

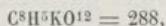
Le poids de l'acide tartrique se déduit immédiatement de celui du bitartrate de potassium :



Inversement, pour doser la potasse totale, on additionne 10^{cc} de vin de 5^{cc} d'une solution au $\frac{1}{100}$ d'acide tartrique; on ajoute 30^{cc} de liqueur d'Hoffmann et on termine l'opération comme précédemment.

Le poids de la potasse se calcule à l'aide d'une simple propor-

tion; car, à chaque équivalent d'acide trouvé dans le dosage du bitartrate



correspond un équivalent de potasse,



contenu dans le vin primitif, c'est-à-dire un poids qui est précisément le quart du poids de bitartrate.

Voici les résultats obtenus pour un litre dans des échantillons de vins de France.

1° La quantité d'acide tartrique est comprise entre un gramme et 2 gr.50. Elle ne dépasse jamais celle qui répond à une solution saturée de bitartrate de potasse, dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en tenant compte du rapport de l'eau à l'alcool. Cette limite est souvent atteinte, mais souvent aussi l'acide tartrique reste au-dessous de ce maximum.

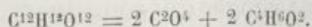
2° La crème de tartre varie de un gramme à trois grammes au plus, cette dernière quantité répondant à 1 vin saturé.

3° Le poids de la potasse totale est de 0,50 à un gramme.

L'acidité totale du vin, rapportée à l'acide tartrique, varie dans des limites assez étendues, depuis 5 grammes jusqu'à 8 grammes.

La matière sucrée existe toujours en notable quantité dans le vin, deux ou trois grammes par litre dans les vins de Bordeaux et de Bourgogne; mais elle abonde surtout dans les vins de liqueur; dès que le vin est devenu suffisamment alcoolique, le ferment est précipité et le sucre restant n'éprouve plus qu'une altération très lente avec le temps.

Pendant la fermentation, la matière sucrée éprouve, comme on sait, un dédoublement qui la transforme surtout en alcool et en acide carbonique :



Cette réaction fondamentale est toujours accompagnée de réactions secondaires qui donnent naissance, d'après M. Pasteur, à de petites quantités de glycérine et d'acide succinique.

L'odeur vineuse, que l'on retrouve dans tous les vins, est due à la présence d'un composé particulier, l'éther œnanthique ou mieux pélargonique, découvert par Deschamps, étudié par Liebig et Pelouze :



Il se produit non seulement pendant la fermentation, mais aussi pendant que le vin vieillit. Toutefois, il ne s'y rencontre toujours qu'en très petite quantité, $\frac{1}{20\,000}$ tout au plus.

L'acide pélargonique, qui fait partie des acides gras, est incolore et ne contribue aux propriétés du vin que par la proportion d'éther qu'il peut former.

Il faut distinguer avec soin cette odeur vineuse du bouquet des vins, qui est dû à de petites quantités de produits éthers, produits qui peuvent varier non seulement dans leur proportion, mais aussi dans leur nature, d'après la composition du sol, le climat, les variétés cultivées, etc. Les bouquets si variés que l'on observe ont donc une origine connue, puisque l'alcool se trouve en présence d'acides organiques divers, dont quelques-uns mêmes sont imparfaitement connus dans l'état actuel de la science.

L'histoire des matières colorantes est encore incomplète. On admet qu'il en existe deux dans le vin rouge, l'une rouge et l'autre jaune.

La matière colorante rouge, *œnoline* de Glénard, s'obtient en précipitant le vin par le sous-acétate de plomb; le précipité bleu qui prend naissance est décomposé par de l'éther chargé d'acide chlorhydrique, en quantité juste suffisante pour enlever l'oxyde de plomb; le résidu, bien lavé à l'éther pur, est mis en digestion avec de l'alcool concentré; celui-ci dissout la matière colorante et se colore en rouge vif. En évaporant cette solution jusqu'à un petit volume et en ajoutant à ce dernier 5 à 6 volumes d'eau, il se précipite des flocons rouges qui constituent, d'après Glénard, la matière colorante à l'état de pureté.

L'œnoline est une matière incristallisable, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois, insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Elle est susceptible de se combiner aux bases pour former des composés bleus. Elle répond à la formule,

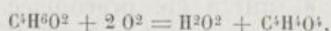


On voit, d'après ce qui précède, que les vins ont une composition très complexe. Il n'y a rien d'étonnant dès lors à ce que la nature des vins change graduellement avec le temps, que certains principes se modifient ou même se détruisent, de manière à amener des altérations plus ou moins profondes.

L'alcool, en réagissant peu à peu sur les acides, donne à la longue des éthers qui modifient le bouquet; mais le vieillissement des vins réside essentiellement dans des phénomènes d'oxydation dus à l'introduction lente de l'oxygène dans la masse liquide. Ces transformations régulières, qui sont prévues, concourent donc à l'amélioration des vins. Il arrive parfois que cette marche est troublée par l'apparition de nouveaux phénomènes : ce sont les maladies, les altérations spontanées des vins, qui reconnaissent toujours pour cause une influence extérieure.

La plus commune de ces maladies est celle qui produit l'*ascension* du vin, d'où résultent des vins acides, aigres, piqués, etc.

L'alcool, dans ce cas, s'oxyde en formant de l'eau et de l'acide acétique :



Cette oxydation, d'après Pasteur, est sous la dépendance d'un petit champignon, le *mycoderma aceti*, qu'il ne faut pas confondre avec la *fleur de vin*, sorte de mycoderme qui donne lieu à une combustion totale et qui présente par conséquent moins d'inconvénients :



Lorsque le vin a été mal soutiré, il arrive souvent que pendant les chaleurs de l'été, il se trouble, présente par agitation et par transparence des ondes soyeuses; la saveur devient fade, plate et même désagréable. C'est la maladie des vins *tournés*, *montés*, qui ont la *pousse*, etc. Elle est accompagnée d'un léger dégagement d'acide carbonique et paraît être sous la dépendance d'un myco-

derme à filaments d'une extrême ténuité, ayant moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre de diamètre, véritables fils rameux sans étranglements bien apparents, ce qui les distingue du ferment lactique, qui est formé d'une série d'articles courts, déprimés à leur milieu.

La maladie de la *graisse*, qui donne des vins *filants*, *huileux*, est plus particulièrement l'appanage des vins blancs qui deviennent fades et filent à la manière de l'huile. Le parasite qui accompagne cette transformation est formé de petits globules sphériques, disposés en chapelet, de moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre de diamètre.

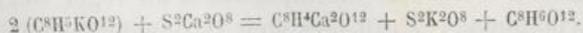
La maladie de l'*amertume* atteint surtout les vins vieux, notamment les vins rouges de Bourgogne des meilleurs crus. Elle est d'abord accusée par une légère fermentation, avec dégagement d'acide carbonique, puis la matière colorante s'altère et le vin se détériore complètement. On y trouve alors un parasite plus volumineux que les précédents, à filaments incolores et contournés, souvent recouverts de matière colorante. De tels vins, soustraits et collés à temps, peuvent être ramenés à un état presque normal.

Les maladies des vins, qui sont connues dès la plus haute antiquité, ont été combattues successivement par les aromates, le sucre, l'alcool, le méchage des fûts, le plâtrage des vins, etc. Appert le premier a conseillé le chauffage des vins, méthode qui paraît très efficace et qui a été préconisée dans ces dernières années, avec expériences à l'appui, par M. Pasteur.

Le plâtrage des vins est usité dans certaines contrées viticoles, notamment dans le midi de la France. Il consiste ordinairement à ajouter du plâtre dans la cuve, avant la fermentation, addition qui amène les modifications suivantes :

- 1° Elle augmente le titre acidimétrique et avive la couleur;
- 2° Elle augmente la quantité de potasse contenue naturellement dans le vin;
- 3° Elle assure la stabilité du produit.

Chancel admet que, dans le plâtrage des vins, il se forme du tartrate de chaux, du sulfate neutre de potassium et de l'acide tartrique libre :



Bussy et Buignet, tout en admettant qu'il se produit, par double décomposition, du tartrate de chaux qui se dépose, ont prouvé qu'il se forme du sulfate acide de potassium et que, si le plâtrage n'est pas exagéré, il reste encore de la crème de tartre en solution. En effet, l'expérience directe démontre que la crème de tartre, en réagissant sur le sulfate de chaux, donne du tartrate de chaux et du sulfate acide de potassium :



Or, le sulfate acide de potassium est sans action sur la crème de tartre. Si donc le plâtrage n'est pas poussé trop loin, on doit retrouver dans le vin de la crème de tartre, du sulfate acide de potassium, et non du sulfate neutre, comme l'indique Chancel.

Comment l'acidité du vin est-elle augmentée dans cette opération ? pour s'en rendre compte, il suffit d'observer que la quantité de raisin, qui fournit un litre de vin, contient 8 à 9 grammes de tartre : à mesure que celui-ci entre en dissolution, il est attaqué par le plâtre, une nouvelle quantité se dissout et l'acidité est augmentée de toute celle qui répond à la quantité de sulfate acide de potassium qui existe maintenant dans le liquide. Il en résulte que le marc est appauvri en potasse, ce qui a été confirmé par les expériences de M. Marès.

Lorsque le plâtre est en excès, il est évident que la totalité de la crème de tartre, qui s'est dissoute pendant la fermentation, a été précipitée à l'état de tartrate de chaux ; les phosphates sont également précipités, de telle sorte que ces derniers, ainsi que la crème de tartre, sels utiles à l'alimentation, sont entièrement remplacés par du sulfate acide de potassium et du sulfate de chaux, sels qui peuvent être, dans une certaine limite, considérés comme nuisibles à l'économie.

Tout vin plâtré qui renferme plus de 4 grammes par litre de sulfate doit être rejeté de la consommation (Poggiale).

En résumé, un plâtrage *modéré* n'est pas considéré comme une falsification, puisqu'il donne au vin une nuance plus vive, le rend susceptible d'une meilleure conservation et plus apte à supporter des déplacements, circonstance particulièrement précieuse pour

le commerce; tout plâtrage exagéré est nuisible et le vin qui en résulte doit être proscrit.

Il y a peu de substances alimentaires qui soient autant falsifiées que le vin. On y ajoute frauduleusement de l'eau, de l'alcool, des matières sucrées, du cidre, du poiré, des acides organiques, des sulfates, de l'alun, des carbonates, des chlorures, des matières colorantes étrangères etc.

Le mouillage des vins constitue la fraude la plus commune; pour le reconnaître, il faut :

1° Déterminer la richesse alcoolique. Cette donnée seule est insuffisante, car il arrive souvent qu'après avoir ajouté de l'eau, on ramène le degré alcoolique au point voulu par l'addition d'une certaine quantité d'alcool de qualité inférieure.

2° Évaporer 100 grammes de vin suspect; un litre de vin, terme moyen, donne 22 grammes d'extrait à l'évaporation. Cependant les vins plâtrés laissent jusqu'à 30 grammes de résidu, tandis que certains vins naturels ne donnent que 16 à 18 grammes.

3° Doser la crème de tartre, d'après le procédé de M. Berthelot.

Le sucrage des vins, recommandé autrefois par Chaptal, présente peu d'inconvénients, s'il est pratiqué convenablement. Il peut même avoir des avantages dans les années pluvieuses et froides, lorsqu'il est fait avec du sucre de raisin véritable ou même avec du sucre cristallisable. Il n'en est plus de même lorsqu'il est pratiqué avec du sucre de fécule qui donne toujours naissance à une certaine quantité d'alcools supérieurs, nuisibles à la santé.

Le vinage, qui a pour but de rehausser, par une addition d'alcool, les vins susceptibles d'altération, est loin de présenter la même sécurité; car il est pratiqué le plus souvent avec des alcools de betterave, de grain, de fécule, etc. En outre, il donne lieu à des abus, puisqu'il permet d'opérer le mouillage sur des produits qui renferment un excès d'alcool.

L'addition *du cidre* ou *du poiré* aux vins blancs est rarement usitée. Elle peut être reconnue par la dégustation, par l'odeur prononcée d'éther acétique que possède l'alcool retiré à la distillation, par la nature de l'extrait que l'on obtient à l'évaporation.

Deyeux a conseillé d'évaporer le vin en sirop clair pour laisser

cristalliser le tartre, de concentrer le liquide de nouveau pour obtenir une seconde cristallisation; on évapore enfin les eaux mères qui fournissent un extrait dégageant une odeur de pommes ou de poires brûlées lorsqu'on le projette sur des charbons ardents.

Il est rare que l'on ajoute des acides libres aux vins; cependant ces derniers sont parfois additionnés d'acide acétique pour relever leur saveur; d'acide tartrique, lorsque le vin a tourné *au bleu*; de tanin, lorsqu'il a tourné à la graisse, etc.

Les vins aigris sont saturés par des carbonates de potasse, de soude ou même de chaux. Il convient alors, pour déceler la fraude, de rechercher les acétates de ces bases. Un vin saturé par de la craie, par exemple, donnera constamment, avec l'oxalate d'ammoniaque, un abondant précipité d'oxalate de chaux, etc.

Quelquefois on ajoute de l'alun aux vins dans le but de relever la couleur, de les clarifier, d'assurer leur conservation ou même de leur donner une saveur styptique qui rappelle de loin celle du vin de Bordeaux.

Les vins alunés précipitent abondamment par les sels de baryte, mais ce caractère est insuffisant, puisque les vins plâtrés se trouvent dans le même cas. Il faut rechercher l'alumine d'après le procédé de Lassaigne: on précipite le vin par l'acétate neutre de plomb, on élimine l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré; puis, après avoir chassé le gaz excédent par la chaleur, on précipite l'alumine par l'ammoniaque.

On peut, du reste, chercher à isoler directement l'alun en évaporant au $\frac{1}{6}$ quelques litres de vin et en achevant la concentration sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique: l'alun se dépose en beaux cristaux faciles à caractériser.

Les vins peu foncés en couleur sont parfois colorés artificiellement avec des matières très diverses dont quelques-unes sont véritablement dangereuses, comme les colorations avec le phytolacca. Les substances colorantes les plus employées sont: les baies de sureau, d'hyèble, d'airelle myrtille et de phytolacca; les bois de Brésil, de campêche et de Pernambouc; la rose trémière, la cochenille ammoniacale, la fuschine, etc.

On a indiqué de nombreux réactifs pour déceler la présence de ces produits tinctoriaux: l'acétate de plomb (Vogel); une solution

alcaline (Chevallier); l'alun et le carbonate de potasse (Nees d'Esembeck); le borax (Moitessier); l'ammoniaque en léger excès et quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque (Filhol), etc. Tous ces procédés sont loin d'être satisfaisants. Ils peuvent néanmoins donner quelques indications utiles quand on opère comparative-ment avec un vin naturel.

D'après Fauré, la corrélation qui existe entre le tanin et la matière colorante est si intime qu'on précipite l'un et l'autre à la fois par une solution de gélatine. Si donc un vin est naturel, on obtiendra, après l'addition de la gélatine, un soluté filtré sensiblement incolore, le réactif étant sans action sur les matières colorantes du sureau, de l'hyëble, du phytolacca, des bois de campêche et de Pernambouc.

La coloration artificielle due à la fuschine, sophistication assez répandue, se découvre aisément de plusieurs manières, notamment par le procédé suivant recommandé par Fordos.

On ajoute à 10^{cc} de vin, placé dans un tube à expérience, un centimètre cube d'ammoniaque et 10^{cc} de chloroforme; on renverse à plusieurs reprises le tube sur lui-même; on décante le chloroforme, on y ajoute un peu d'eau, environ un centimètre cube, puis on sursature par de l'acide acétique; la fuschine se sépare du chloroforme, et communique à l'eau une coloration rosée.

Un milligramme de fuschine, et même moins, dans un litre de vin, peut être décelé par ce procédé, qui est fondé sur la solubilité de la rosaniline dans le chloroforme et sur l'insolubilité des sels de cette base dans le même véhicule.

Rien de plus naturel que de rejeter de la consommation et des usages pharmaceutiques tous les vins qui ont été l'objet d'une fraude quelconque, même lorsque cette fraude paraît présenter peu d'inconvénients.

Un vin de bonne qualité est d'une limpidité parfaite, d'une couleur pure, d'une saveur franche et agréable. Il doit se mêler à l'eau en toute proportion, sans donner le plus léger trouble.

Dans la préparation des œnolés, il faut autant que possible que la nature du vin soit en rapport avec celles des substances médicamenteuses; ces dernières sont-elles astringentes et toniques,

on prendra de préférence un vin rouge, plus chargé en tanin que les vins blancs; ceux-ci seront choisis de préférence pour obtenir des liquides diurétiques et pour dissoudre des principes qui seraient précipités par le tanin. Enfin, les vins de liqueur seront réservés pour les matières altérables, comme la scille, le safran, l'opium, etc., et pour celles qui doivent leur activité à des gommés-résines ou à des résines.

Les propriétés dissolvantes du vin ne sauraient être assimilées à celles d'un mélange équivalent d'eau et d'alcool, comme l'ont avancé quelques pharmacologistes, Deschamps d'Avallon, par exemple. Néanmoins, il est évident qu'elles sont surtout en rapport avec celles de l'eau, qui y entre pour près des 9/10, ce qui fait que les vins sont très aptes à dissoudre, d'une façon générale, tous les principes solubles dans l'eau. L'alcool favorise la dissolution des matières résineuses, des gommés-résines, des huiles essentielles. Le tanin, en dehors de ses propriétés spéciales, se combine aux alcaloïdes, et permet au vin de dissimuler une certaine quantité d'iode; les acides attaquent certains métaux, comme le fer; enfin, les autres principes constituants, comme la crème de tartre, la glycérine, le sucre, ne sont point sans influence sur la dissolution de quelques corps de nature minérale ou organique.

La chaleur altérant la composition du vin, il en résulte que tous les œnolés, sans exception, se préparent à froid. Il est également nécessaire de se servir de substances sèches, afin de ne pas affaiblir le menstrue. Toutefois, il faut excepter de cette règle les corps qui perdent leurs propriétés par la dessiccation, comme les plantes antiscorbutiques.

Autrefois, on ajoutait au mou les substances médicamenteuses et on laissait le tout fermenter, en vue d'obtenir une sorte de combinaison intime entre le vin et le principe actif. Ce moyen est abandonné, avec juste raison. Baumé, il y a longtemps, a fait la remarque que les vins ainsi préparés, avec la scille et l'absinthe, avaient perdu toute leur amertume. Ce procédé ne s'applique plus guère qu'au vin iodé qui doit être fait de la manière suivante, d'après Boinet :

Au moment des vendanges, on prend du raisin mûr, non

égrappé, car le tanin qui réside surtout dans les râfles est ici nécessaire. Dans une cuve en bois, on place d'abord une couche de plantes marines réduites en poudre; puis on dispose au-dessus une couche de raisins et on alterne ainsi les couches jusqu'à ce que la cuve soit remplie. On laisse fermenter et cuver pendant 15 à 20 jours, jusqu'à ce que la fermentation soit terminée; on met le vin en tonneaux, en évitant autant que possible le contact de l'air.

D'après Béguin, en opérant avec des fucus contenant environ 3 grammes d'iode par kilogramme, on peut préparer un *vin iodé naturel* renfermant par litre de 40 à 50 centigrammes d'iode complètement dissimulé, n'ayant aucune saveur désagréable et n'exerçant aucune action irritante sur le tube digestif.

En vue de simplifier et de doser exactement les vins médicaux, Parmentier a proposé d'ajouter à 900 grammes de vin 100 grammes d'une teinture alcoolique; mais on obtient évidemment, dans la plupart des cas, une préparation spéciale qui ne peut plus être assimilée à un vin médicinal.

La lixiviation, autrefois proposée par Boullay, recommandée plus récemment par Buignet, n'a pas été adoptée par le codex.

Le procédé généralement suivi pour préparer les œnolés est le suivant: on laisse en contact pendant vingt-quatre heures la substance, convenablement divisée, avec le double de son poids d'alcool, on ajoute le vin; après une macération suffisamment prolongée, on passe avec expression et on filtre.

L'alcool présente le double avantage de favoriser la dissolution des principes difficilement solubles dans l'eau et d'assurer la conservation du produit.

Voici quelques exemples de vins médicaux préparés d'après cette méthode.

VIN D'ABSINTHE

Feuilles sèches d'absinthe.....	30 grammes
Alcool à 60°.....	60 —
Vin blanc.....	1000 —

On incise l'absinthe, on la fait macérer dans l'alcool pendant

vingt-quatre heures; on laisse en contact pendant dix jours, en agitant de temps en temps. On passe, on exprime et on filtre.

On prépare exactement de la même manière le vin d'*Aunée*, ainsi que le vin de *gentiane*, en remplaçant dans ce dernier cas le vin blanc par le vin rouge.

VIN DE QUINQUINA

Quinquina calysaya.....	30 grammes
Alcool à 60°.....	60 —
Vin rouge.....	1000 —

On concasse le quinquina, on ajoute l'alcool; après vingt-quatre heures de contact dans un vase fermé, on verse le vin que l'on laisse macérer pendant dix jours en ayant soin d'agiter de temps en temps. On passe avec expression et on filtre.

On prépare de la même manière le vin de quinquina gris, en remplaçant le calysaya par le quinquina huanuco et en employant le double de ce dernier pour la même quantité des autres substances.

On prépare aux mêmes doses, mais sans addition d'alcool, les vins de quinquina au Madère et au Malaga.

D'après Henry et Guibourt, les vins rouges de Bordeaux, et, en général, ceux du Midi, ne doivent pas être employés à la préparation du vin de quinquina, la matière colorante, qui se rapproche des tanins, précipitant une partie des alcaloïdes et produisant une décoloration partielle qui est un indice de cette altération. Pour cette raison, ils conseillent l'emploi d'un vin blanc généreux.

Ce dernier vin a été adopté pour la préparation du vin de quinquina composé.

VIN DE QUINQUINA COMPOSÉ

Quinquina calysaya.....	100 grammes
Écorces d'oranges amères.....	10 —
Fleurs de camomille.....	100 —
Vin blanc généreux.....	900 —
Alcool à 80°.....	100 —

On concasse les écorces, on les fait macérer avec les fleurs dans l'alcool et dans le vin pendant dix jours; on passe et on filtre.

Le vin de quinquina est souvent additionné de principes actifs qu'on y ajoute par simple solution ; c'est ainsi que l'addition d'un peu de citrate de fer ammoniacal donne du vin de quinquina ferrugineux, etc.

Quelques vins employés pour usage externe ont besoin d'être plus actifs que ceux qui sont obtenus par simple macération. De là l'usage d'y ajouter une certaine quantité de teinture alcoolique, comme dans l'exemple suivant :

VIN AROMATIQUE.

Espèces aromatiques.....	100 grammes
Teinture vulnéraire.....	100 —
Vin rouge.....	1000 —

On fait macérer les espèces dans le vin pendant dix jours ; on passe avec expression, on ajoute la teinture et on filtre.

Les vins médicaux composés sont nombreux. Deux seulement sont très employés, le vin antiscorbutique et le laudanum de Sydenham.

VIN ANTISCORBUTIQUE

Racine fraîche de raifort.....	300 grammes
Feuilles fraîches de cochléaria.....	150 —
— — de cresson.....	150 —
— — de trèfle d'eau.....	150 —
Semences de moutarde.....	150 —
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	70 —
Alcoolat de cochléaria composé.....	160 —
Vin blanc généreux.....	10,000 —

On coupe le raifort en tranches minces ; les feuilles mondées sont incisées, la moutarde est pulvérisée ; on met le tout avec le sel ammoniac dans un vase fermé ; on ajoute le vin et l'alcoolat de cochléaria ; on laisse macérer pendant dix jours, en agitant de temps en temps ; on passe avec expression et on filtre.

On voit que dans la préparation de ce vin composé, on se sert de plantes fraîches. Il y a nécessité à opérer ainsi, afin que les essences sulfurées puissent se développer, ces essences servant d'ailleurs de condiment et s'opposant efficacement à la fermentation.

LAUDANUM DE SYDENHAM
Vin d'opium composé.

Opium de Smyrne.....	200 grammes
Safran incisé.....	100 —
Cannelle de Ceylan concassée.....	15 —
Girolles concassés.....	15 —
Vin de Malaga.....	1600 —

L'opium, coupé par petits morceaux, est mis dans un matras avec les autres substances. Après quinze jours de macération, en ayant soin d'agiter de temps en temps, on passe, on exprime fortement et on filtre.

8 grammes de ce vin répondent exactement à 1 gramme d'opium et à 0,50 centigrammes d'extrait d'opium.

La concentration est donc ici deux fois moindre que celle du laudanum de Rousseau, quatre fois moindre que celle des gouttes noires.

On a proposé de nombreuses modifications à la formule précédente : la pharmacopée de Londres supprime le safran; Taddei substitue au vin l'eau alcoolisée; d'autres praticiens additionnent le vin d'une certaine quantité d'alcool, etc. Dès l'instant que l'on ne se sert pas de la teinture d'extrait d'opium, le mieux est de conserver l'ancienne formule sans modification.

Le laudanum de Sydenham laisse déposer à la longue une partie du principe colorant du safran. D'après Bihot, ce dépôt est formé par de la matière colorante et par de la narcotine. Néanmoins, ce laudanum décoloré conserve toujours sensiblement les mêmes propriétés médicales.

Un laudanum bien préparé est d'une couleur jaune foncée en masse, d'un jaune d'or en couche mince. Il possède l'odeur vireuse de l'opium, à laquelle s'allie l'arome du safran. Sa densité, qui est liée surtout à la nature du vin de Malaga, est en moyenne de 1,05. Enfin, il fournit 20 pour 100 d'extrait à l'évaporation.

Il est évident que pour avoir la valeur exacte du médicament, il faut doser la morphine dans l'extrait par les procédés ordinaires.

1 gramme de laudanum, fait avec de l'opium à 10 pour 100 de morphine, contient 44 milligrammes de morphine.

SOLUTIONS PAR LE VINAIGRE

VINAIGRES MÉDICINAUX

OXÉOLÉS. — ACÉTOLÉS

Le vinaigre ou *vin aigri* est du vin dont l'alcool a été transformé en acide acétique sous la double influence de l'oxygène de l'air et du *mycoderma aceti*.

Tout liquide alcoolique, placé dans des conditions convenables, peut subir cette transformation : les eaux-de-vie de grains, de mélasse, de fécule ; la bière, le cidre, le poiré, les baquetures etc.

On donne encore le nom de *vinaigre* à certains produits riches en acide acétique, comme le *vinaigre radical*, le *vinaigre de bois* ou acide pyroligneux.

Le vinaigre, connu des Hébreux et des Grecs, était employé comme médicament du temps d'Hippocrate. Pline le vante dans ses écrits comme un excellent condiment, propre aux assaisonnements, à la conservation des fruits et des légumes. Tout le monde sait que l'eau vinaigrée (oxycrat) constituait la boisson ordinaire des soldats romains. Il a été préconisé de tout temps comme antidote des poisons, comme souverain contre les morsures des reptiles venimeux. Enfin, il n'y a pas jusqu'à ses propriétés dissolvantes qui n'aient été connues des anciens, car Tite-Live rapporte qu'Annibal, lors de son passage à travers les Alpes, l'employa pour dissoudre des rochers (carbonate de chaux).

Bien que ses propriétés aient été si bien appréciées des anciens, sa nature leur est restée complètement inconnue.

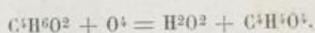
On a d'abord dit qu'il devait son activité à la présence d'*anguil-*

lules (vibrions), qui se multiplient parfois à l'infini dans ce milieu acide.

Au xvii^e siècle, Leeuwenheck attribua son acidité aux cristaux qu'il renferme et qui pénètrent dans les papilles de la langue; et ce qui le confirmait dans cette supposition, c'est qu'il fit la remarque que les cristaux du vinaigre sont *acérés*, tandis que ceux du vin sont *obtus*.

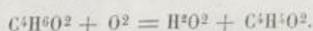
La théorie de l'acétification ne date que du commencement de ce siècle.

Davy le premier observa que l'alcool, sous l'influence de la mousse de platine, se transforme en acide acétique :

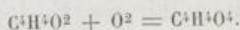


Liebig, à son tour, démontra que le phénomène s'effectuait en deux phases :

1^o L'alcool perd le tiers de son hydrogène et se transforme en alcool déshydrogéné ou aldéhyde :

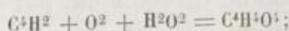


2^o L'aldéhyde fixe ensuite une molécule d'oxygène :

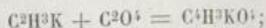


L'acide acétique, base du vinaigre, prend naissance dans beaucoup de circonstances que l'on peut réaliser dans les laboratoires :

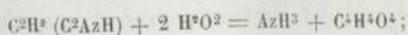
1^o Par l'oxydation de l'acétylène, à l'aide d'une solution étendue d'acide chromique pur :



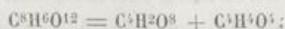
2^o Par la combinaison du formène potassé avec l'acide carbonique :



3^o Par la décomposition de l'éther méthylecyanhydrique :



4° Par l'action des alcalis sur plusieurs acides organiques, comme l'acide tartrique :



5° Dans l'oxydation des corps gras par l'acide azotique ;

6° Enfin, dans la destruction, sous l'influence du calorique, d'un grand nombre de matières organiques à composition complexe, comme les matières sucrées, le ligneux ; et, d'une façon plus générale, dans toutes les réactions pyrogénées.

Au point de vue de ses usages pharmaceutiques, il convient de distinguer :

- 1° L'acide pyroligneux ;
- 2° L'acide acétique cristallisable ;
- 3° Le vinaigre radical ;
- 4° Le vinaigre de vin ;
- 5° Les vinaigres médicinaux.

I. Acide pyroligneux.

Signalé pour la première fois par Boyle, en même temps que l'esprit de bois, dans la distillation du bois, l'acide pyroligneux a été extrait industriellement d'abord par Lebon, ingénieur français, puis, par les frères Mollerat, et plus récemment, à l'aide de méthodes perfectionnées, par Kestner.

L'appareil Kestner se compose d'un cylindre en fonte de la contenance de 3 ou 4 mètres cubes ; on y introduit le bois préalablement divisé et on le chauffe directement par sa partie inférieure. Les produits de la distillation sont amenés dans un réfrigérant formé d'une série de tuyaux horizontaux, entourés de manchons dans lesquels circule un courant d'eau froide. Les gaz, qui proviennent de la décomposition du bois, sont ramenés par un tuyau H sous le foyer où ils s'enflamment, disposition ingénieuse qui permet d'utiliser le combustible, lequel n'est guère employé qu'au début de l'opération.

Le liquide condensé est surtout formé d'eau, d'acide acétique,

de matières goudronneuses, d'esprit de bois, d'acétone, d'éther méthylacétique, d'oxyphénol.

Après avoir enlevé le goudron, on procède à une distillation dans un alambic de cuivre; les produits les plus volatils, comme l'esprit de bois, passent tout d'abord; puis, en dernier lieu, l'acide pyroligneux.

Pour purifier ce dernier, on le transforme en acétate alcalin au moyen du carbonate de soude; ou plus économiquement, on sature d'abord par le carbonate de chaux et on décompose l'acétate calcaire par le sulfate de soude; le sulfate de chaux, qui prend

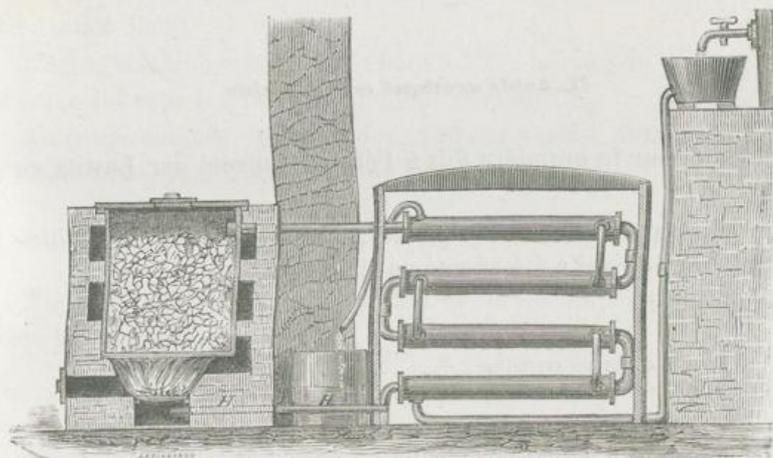


FIG. 64
Distillation du bois.

naissance par double décomposition, se précipite, tandis que l'acétate de soude, qui reste en solution, est ensuite purifié. A cet effet, on le chauffe dans une chaudière de fonte pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de 250° , juste suffisante pour charbonner les matières organiques étrangères; on reprend par l'eau, et la solution filtrée abandonne, par refroidissement ou par concentration, de l'acétate de soude pur.

Il ne reste plus qu'à distiller l'acétate avec de l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau. Le résidu de l'opération est du sulfate de soude qui est recueilli pour être utilisé dans une

autre opération. On peut au besoin purifier l'acide acétique par une nouvelle distillation.

Le vinaigre de bois bien préparé est incolore, d'une odeur piquante, d'une acidité fraîche, non empyreumatique, même après avoir été étendu d'eau, d'une densité de 1,06 (8° Baumé); il ne laisse aucun résidu à l'évaporation.

Il donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge violette due à la présence de l'oxyphénol. Il ne précipite ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum, ni par l'oxalate d'ammoniaque; enfin, il ne doit pas se colorer par l'hydrogène sulfuré.

II. Acide acétique cristallisable.

Obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Lowitz en 1793.

On le prépare, dans les officines, par le procédé de Sébille-Auger, procédé qui a été adopté par le codex.

On prend :

Acétate de soude cristallisé.....	625 grammes
Acide sulfurique à 1,84.....	250 —

On place le sel dans une capsule de porcelaine et on le chauffe graduellement au bain de sable, de manière à le priver de son eau de cristallisation. Dès que la masse est refroidie, on la pulvérise, puis on l'introduit dans une cornue tubulée, à laquelle on adapte une allonge et un récipient refroidi. On verse l'acide par la tubulure : le mélange s'échauffe et une partie de l'acide distille immédiatement. Dès que le dégagement commence à se ralentir, on chauffe graduellement la cornue et on recueille environ 180 grammes de produit que l'on rectifie en le distillant sur de l'acétate de soude bien desséché.

On peut aussi obtenir facilement de l'acide cristallisable en distillant du biacétate de potasse ou de soude (Melsens), à une température comprise entre 250 et 280°.

L'acide concentré des laboratoires se prépare en traitant 16

parties d'acétate de plomb cristallisé par neuf parties d'acide sulfurique, mélange que l'on distille au B. M. dans une cornue de verre. Comme il passe un peu d'acide sulfureux et une petite quantité d'acide sulfurique, on opère la rectification sur du peroxyde de manganèse pulvérisé.

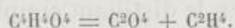
L'acide acétique pur reste solide jusqu'à + 15°; au-dessus de cette température, les cristaux se liquéfient en donnant un liquide incolore dont le maximum de densité est 1,063. Chose singulière, en ajoutant de l'eau, il y a contraction, et la densité s'élève jusqu'à 1,073; le mélange est alors formé d'un équivalent d'acide et de deux équivalents d'eau, c'est-à-dire de 60 parties d'acide et 18 parties d'eau.

L'acide acétique cristallisable bout à 120°. Lorsqu'on le chauffe, il émet des vapeurs qui s'enflamment aisément.

Au rouge sombre, il donne des produits variés, notamment de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acétone :



En présence de la mousse de platine, la décomposition est encore plus simple :



Au rouge cerise, la décomposition est plus complexe; car, d'après M. Berthelot, il se forme de l'acétone, de la benzine, du phénol, de la naphtaline, etc.

Les acétates étant employés en pharmacie, et quelques-uns d'entre eux pouvant donner lieu à des accidents, il importe de pouvoir les caractériser. On y parvient :

1° En distillant un peu de matière dans une cornue avec de l'acide sulfurique : l'acide acétique passe à la distillation.

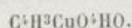
2° On chauffe, dans un tube à expérience, une partie du produit avec de l'alcool et de l'acide sulfurique : il se forme de l'acide acétique dont l'odeur est caractéristique.

3° On sature une autre portion par un alcali et on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer : le liquide se colore en rouge et dépose à l'ébullition de l'hydrate ferrique.

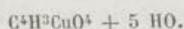
4° Un acétate alcalin, chauffé avec de l'acide arsénieux, développe l'odeur repoussante du cacodyle.

III. Vinaigre radical.

Le vinaigre radical, *Esprit de Vénus* des anciennes pharmacopées, se prépare par la distillation de l'acétate de cuivre cristallisé,



Il faut rejeter celui qui a cristallisé à une température voisine de 8° et qui répond, d'après Wœhler, à la formule,



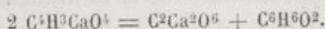
On introduit le sel dans une cornue en grès munie d'une alonge et d'un ballon tubulé; on élève graduellement la température jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien à la distillation.

Le produit recueilli est ordinairement coloré en vert par la présence d'une petite quantité d'acétate cuivrique. On l'obtient parfaitement incolore en le distillant simplement dans une cornue de verre. On peut le distiller jusqu'à siccité, en prenant la précaution de fractionner les produits, afin d'éviter que les soubresauts, qui se manifestent à la fin de l'opération, n'altèrent la totalité du liquide, car un peu d'acétate cuivrique pourrait passer dans le récipient.

Les diverses fractions d'acide, par leur mélange, donnent un liquide incolore d'une densité voisine de 1,07.

Le vinaigre radical est de l'acide acétique concentré. Il y a déjà longtemps que Laurageais a observé qu'en le distillant, de manière à rejeter les premiers produits, on obtient un liquide capable de cristalliser à basse température. Mais ce qui le distingue de l'acide acétique obtenu par les autres procédés, comme dans la décomposition des acétates par l'acide sulfurique, c'est la présence d'un produit pyrogéné, l'acétone ou aldéhyde isopropylique, esprit pyroacétique des anciens chimistes. Ce corps prend nais-

sance sous l'influence de la chaleur, de la même manière que dans la décomposition de l'acétate de chaux :



Au début de la distillation, il passe des produits très aqueux provenant évidemment de l'eau de cristallisation du sel; puis, l'acide acétique devient de plus en plus abondant, et l'acétone apparaît en dernier lieu. Il se dégage en outre de l'acide carbonique et quelques autres produits pyrogénés; enfin, il reste dans la cornue du cuivre très divisé et mêlé à un peu de matières charbonneuses.

On admet que la coloration verte, qui se manifeste pendant la distillation, est due à la sublimation d'un peu d'acétate cuivreux; ce sel, qui est incolore, est entraîné par les vapeurs et se transforme en sel cuivrique au contact de l'air.

La présence de l'acétone modifie l'odeur de l'acide acétique, ce qui fait du vinaigre radical une préparation pharmaceutique particulière. Pour isoler ce principe, on sature le vinaigre par un alcali, on distille à une température modérée et on reçoit les vapeurs dans un récipient refroidi.

On obtient ainsi un liquide incolore bouillant à 56°, qui est à l'alcool isopropylique ce que l'aldéhyde propylique est à l'alcool propylique ordinaire.

Le vinaigre radical sert à préparer le vinaigre anglais.

VINAIGRE ANGLAIS.

Vinaigre radical.....	600 grammes
Camphre.....	60 —
Huile volatile de cannelle.....	1 —
— — giroffes.....	2 —
— — lavande.....	0,50

On pulvérise le camphre dans un mortier de porcelaine à l'aide d'un peu de vinaigre; on introduit le mélange dans un flacon bouché à l'émeri, on ajoute les huiles volatiles et le reste du vinaigre. Après quinze jours de contact, pendant lesquels on agite de temps en temps, on décante et on conserve pour l'usage.

Le codex de 1866 remplace, dans cette préparation, le vinaigre

radical par de l'acide acétique cristallisable, substitution qui peut être faite sans inconvénient.

On désigne improprement sous le nom de *sel de vinaigre* le sulfate de potasse en petits cristaux imprégnés de vinaigre anglais.

VI. Vinaigre de vin.

Lorsque l'on verse de l'alcool sur de la mousse de platine humectée avec un peu d'eau, afin de modérer la réaction, il se produit de l'aldéhyde, de l'acide acétique et de l'éther acétique, mais l'acide domine après un contact suffisamment prolongé.

Dans la pratique, on fixe l'oxygène libre sur l'alcool à l'aide d'une petite plante, le *mycoderma aceti*, qui agit à la manière de la mousse de platine.



FIG. 65
Acétification.

Dans le procédé de Wagemann et de Schutzenbach, on se sert d'un tonneau dont la partie supérieure est hermétiquement fermée par un couvercle muni de deux tubes : le premier, pour faire communiquer l'intérieur du tonneau avec l'air ambiant ; le second, pour introduire le liquide alcoolique qui tombe sur un

fond percé d'un grand nombre de trous de quelques millimètres seulement de diamètre; à chacun de ces trous est adaptée une ficelle, qui flotte librement dans le tonneau et qui bouche en partie l'orifice.

C'est le long de ces ficelles que s'écoule le liquide, qui renferme au plus la sixième partie de son volume d'alcool et une très petite quantité de *mère de vinaigre*; cet écoulement se fait goutte à goutte dans l'intérieur du tonneau en partie rempli avec des copeaux de hêtre rouge. Des ouvertures placées circulairement donnent accès à l'air; celui-ci circule de bas en haut dans le tonneau, sous l'influence d'une élévation constante de la température intérieure. Afin d'éviter la déperdition sensible des vapeurs qui s'échappent en même temps que l'air par le premier tube. Payen a conseillé d'adopter à ce tube un serpentín refroidi.

Bien que cet appareil fonctionne activement, le procédé précédent n'est pas usité en France, car il ne s'applique ni au vin, ni à la bière.

Le procédé français, dit *d'Orléans*, est le seul employé. Il a été perfectionné dans ces dernières années par M. Pasteur.

Autrefois, la mise en train d'un tonneau était toujours fort longue, puisqu'elle exigeait trois ou quatre mois. On introduisait d'abord dans ce tonneau 100 litres de vinaigre et 2 litres de vin; après huit jours, on ajoutait 3 litres de vin; puis, au bout de huit jours, 4 à 5 litres, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le volume primitif ait été doublé. Tout étant transformé en vinaigre, on ne soutirait que la moitié du produit. C'est à partir de ce moment que le tonneau était véritablement en travail. On y ajoutait 8 à 10 litres de vin par semaine et on soutirait dans le même temps 8 à 10 litres de vinaigre, travail maximum dans les opérations les mieux conduites.

Ce système, comme on le voit, était assez compliqué, puisqu'il fallait trois ou quatre mois pour constituer une *mère de vinaigre*; il était en outre peu rémunératif, puisque chaque tonneau ne fournissait guère qu'un litre de vinaigre par jour.

La méthode préconisée par M. Pasteur est fondée sur des principes rationnels. Elle consiste à supprimer la mère de vinaigre.

On place dans des cuves un mélange de vinaigre et de vin par-

faitement clarifié. On sème à la surface le *mycoderma aceti* que l'on récolte à l'aide d'une spatule de bois sur un liquide qui en est recouvert ; en moins de quarante-huit heures, la petite plante s'étend sur toute la surface, sous forme d'un mince voile qui fonctionne immédiatement. Il suffit d'une semaine, de dix jours au plus, pour que tout le vin soit transformé en vinaigre.

Dès que la réaction est terminée, le vinaigre se refroidit ; on le soutire dans un tonneau où on le colle pour l'obtenir parfaitement clair.

La cuve étant vidée et parfaitement nettoyée, on y ajoute un nouveau mélange de vin et de vinaigre ; on sème à la surface le *mycoderma*, et on procède à une seconde opération qui s'effectue, comme la première, avec une régularité parfaite.

Les avantages de cette marche sont les suivants :

1° La cuve fonctionne immédiatement ;

2° On peut mettre en œuvre, avec une égale facilité, tous les vins, pourvu qu'ils soient bien clarifiés, la force acidimétrique étant en rapport avec la richesse alcoolique ;

3° Dans l'ancien système, on opère primitivement avec une grande quantité de vinaigre ; il en faut huit à dix fois moins dans le nouveau procédé.

4° Dans le premier cas, la fabrication ne peut être interrompue, sous peine de compromettre la mère de vinaigre ; dans le second, on peut restreindre ou augmenter à volonté la fabrication.

Il arrive parfois que le vinaigre s'affaiblit, se trouble quelque temps après sa préparation. On conseille, pour éviter ces altérations spontanées, de chauffer le vinaigre, à la manière des vins, afin de paralyser ou de détruire les germes cryptogamiques qui président sans doute à ces nouvelles transformations.

Le vinaigre de vin diffère surtout du vin en ce que l'alcool de ce dernier a été transformé en acide acétique. Il est donc surtout formé d'eau et d'acide acétique, accompagnés de très petites quantités d'alcool, d'aldéhyde, d'éther acétique. Il renferme, comme le vin, des tartrates de potasse et de chaux, du sulfate et du chlorure de potassium, enfin quelques matières organiques spéciales, comme des matières colorantes.

Le bon vinaigre de vin est blanc jaunâtre ou rouge, suivant sa

provenance; sa saveur est acide, non mordicante; son odeur rappelle celle de l'acide acétique, légèrement alcoolisée et éthérifiée; sa densité varie de 1,018 à 1,020, ce qui répond à 2 ou 3° B.

A l'évaporation, il laisse un résidu visqueux, coloré, très acide, dont le poids est en moyenne de 20 grammes par litre. Cet extrait renferme de la crème de tartre que l'on peut doser, comme dans le vin, par le procédé de M. Berthelot et de Fleurieu. Cette donnée constitue un bon caractère pour le distinguer des vinaigres de cidre, de poiré, de bière etc.

Le bon vinaigre se trouble seulement par les trois réactifs suivants : le nitrate d'argent, l'oxalate d'ammoniaque, le chlorure de baryum. Le sous-acétate de plomb y produit un précipité blanc; le cyanure jaune ne doit pas changer sensiblement sa teinte, à plus forte raison ne pas y faire naître de précipité. Enfin, additionné de son volume d'alcool concentré, il ne doit donner lieu à aucun dépôt.

Il accuse six à sept degrés à l'acétimètre, autrement dit renferme ordinairement 6 à 7 pour 100 d'acide acétique pur.

Tout vinaigre, qui se comporte par les réactifs autrement qu'il vient d'être dit, doit être considéré comme suspect et soumis à l'analyse, en se conformant aux données qui vont suivre.

La force d'un vinaigre ne peut être accusée par la densité, car celle-ci dépend évidemment de la nature des vins.

Soubeiran admet que 100 parties d'un bon vinaigre exigent 9 à 10 parties de carbonate de potasse sec pour la saturation, ou mieux, 7 à 8 parties de carbonate de soude desséché. On a proposé également l'emploi du carbonate de chaux (Bussy), du saccharate de chaux (W. Gréville), du carbonate de baryte (Mohr), du borax (Réveil) etc.

Le procédé le plus précis est celui qui repose sur un dosage eudimétrique fait, par exemple, avec une dissolution titrée d'eau de baryte.

On prélève avec une pipette 10^{cc} de vinaigre; on verse le liquide dans un vase à précipité et en l'aditionne de quelques gouttes de teinture de tournesol. On procède ensuite à la saturation avec de l'eau de baryte titrée, contenue dans une burette ou dans un tube gradué.

Soient :

N le nombre de divisions d'eau de baryte saturant un équivalent d'acide sulfurique (49), et, par suite, un équivalent d'acide acétique (60);

n le nombre de divisions exigées pour la saturation des 10^{es} de vinaigre.

On a évidemment :

$$N : 60 :: n : x$$

D'où l'on déduit :

$$x = \frac{60 \times n}{N}.$$

On compte nécessairement ici comme acide acétique la petite quantité d'acides organiques ou de sels acides qui existent naturellement dans le vinaigre, comme la crème de tartre.

Pour avoir, s'il en est besoin, un dosage rigoureusement exact, Lassaigue conseille, après avoir fait l'opération précédente, d'évaporer à sec 100 parties de vinaigre, de reprendre le résidu par l'eau, de filtrer et de faire sur ce liquide un nouveau dosage acidimétrique. Si n' représente les divisions de baryte employées dans ce deuxième essai, il est évident que la véritable richesse en acide acétique de 10^{es} de vinaigre sera exprimée par la formule suivante :

$$x = \frac{60 \times \left(n - \frac{n'}{10} \right)}{N}$$

Réveil a indiqué un moyen rapide et suffisamment exact pour doser un vinaigre à l'aide d'une liqueur acidimétrique et d'un petit appareil appelé *acétimètre*.

L'acétimètre est formé d'un tube cylindrique, portant à 4^{es} au-dessus du fond un trait circulaire formant le zéro; au-dessus de ce zéro, le tube porte 25 divisions.

La liqueur acétimétrique est obtenue en préparant un litre de solution avec 45 grammes de borax, et assez de soude caustique, le tout coloré en bleu par le tournesol, pour que 20^{es} de ce liquide

alcalin soient exactement saturés par 4^{cc} d'acide sulfurique au $\frac{4}{10}$ (liqueur alcalimétrique).

On introduit donc, à l'aide d'une pipette, 4^{cc} de vinaigre dans le tube, puis on ajoute par petites parties la liqueur titrée. Le mélange rougit d'abord, mais la saturation s'effectue peu à peu et quand elle est complète, une seule goutte du réactif suffit pour faire virer la teinte au bleu. Si l'on a ajouté 6 divisions 5, par exemple, le titre acidimétrique, d'après la graduation même sera 6, 5, c'est-à-dire qu'un hectolitre de vinaigre contiendra 6 kilog. 500 grammes d'acide acétique cristallisable.

Il est évident que les dosages précédents ne sont exacts qu'autant que l'on n'a pas ajouté frauduleusement au vinaigre un acide étranger. Malheureusement, le vinaigre, comme le vin, est sujet à de nombreuses falsifications qu'il importe au pharmacien de connaître.

Dans le commerce, le vinaigre est souvent falsifié ou même remplacé par des liquides factices, nuisibles à la santé.

On l'étend d'eau, puis, pour rehausser son acidité, on l'additionne d'acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, tartrique, oxalique. On lui donne du montant en y faisant macérer des substances âcres; on l'additionne de vinaigres inférieurs, comme ceux de glucose, de bière, de cidre, de poiré, de grains, d'acide pyroligneux etc.; enfin, on y ajoute de l'alun, du chlorure de sodium, du sulfate de soude, des acétates de soude et de chaux etc.

La falsification par l'acide sulfurique est encore assez répandue, bien qu'elle soit moins commune qu'autrefois. Pour la constater, il ne faut pas se contenter de verser dans le vinaigre du chlorure de baryum, puisque les sulfates donnent également naissance, sous l'influence de ce réactif, à un abondant précipité.

On évapore au bain-marie un demi-litre de vinaigre jusqu'en consistance sirupeuse; on ajoute au résidu, après refroidissement, cinq à six fois son volume d'alcool à 95°, menstrue qui précipite les sulfates, mais dissout l'acide libre. On traite ensuite la solution filtrée par le chlorure de baryum. Il ne reste plus qu'à recueillir sur un filtre sans plis le précipité de sulfate de baryte, à le sécher et à le peser pour en déduire immédiatement la quantité d'acide sulfurique contenue dans le vinaigre.

Deux gouttes seulement de cet acide minéral par 100 grammes de liquide suffisent pour exercer une action fâcheuse sur l'émail des dents, qui paraissent après et rugueuses au toucher de la langue.

Un vinaigre précipite-t-il abondamment par le nitrate d'argent, et la falsification est-elle due à l'acide chlorhydrique, on distille doucement au bain-marie 500 grammes de vinaigre dans une cornue tubulée, et on recueille dans un récipient refroidi le produit distillé; ce dernier précipite abondamment par le réactif. Le précipité recueilli sur un filtre, puis lavé successivement à l'aide de l'acide azotique étendu et de l'eau distillé est pesé exactement après dessiccation; son poids donne celui du chlore et par suite celui de l'acide chlorhydrique libre.

L'addition de l'acide azotique est très rare et assez difficile à mettre en évidence.

On a conseillé de saturer le vinaigre par du carbonate de potassium, d'évaporer à siccité et de soumettre le résidu aux deux épreuves suivantes :

1^o Projection d'une partie sur des charbons ardents : pour peu que l'acétate contienne du nitrate, il brûle en donnant lieu à une scintillation plus ou moins lumineuse;

2^o On ajoute à une autre partie de ce résidu un peu de limaille de cuivre, on introduit le mélange dans un petit tube à essai et on verse par-dessus, de l'acide sulfurique : il se dégage des vapeurs rutilantes qui s'aperçoivent très bien en regardant dans l'axe du tube.

Voici un moyen extrêmement sensible qui permet de déceler des traces d'acide azotique ou d'un azotate.

On verse dans un tube à expérience 1^{cc} d'une solution de sulfate d'aniline faite, par exemple, en ajoutant un gramme d'aniline à 100^{cc} d'eau, additionnés de $\frac{1}{190}$ d'acide sulfurique. On ajoute ensuite 2^{cc} d'acide sulfurique concentré dans le tube, puis deux ou trois gouttes du vinaigre suspect. Pour peu qu'il y ait des traces d'acide nitrique, le liquide se colore en rose, et même en rouge foncé sous l'influence de quelques autres gouttes.

Un bon moyen pour reconnaître en bloc les acides minéraux a été donné par Payen.

On ajoute à un décilitre de vinaigre 0,5 de fécule de pommes de

terre et on fait bouillir pendant vingt minutes. Si le vinaigre ne contient que de l'acide acétique, il se colore en bleu par la teinture d'iode; si au contraire il renferme un acide minéral libre, la coloration n'aura plus lieu, par suite de la transformation, dans ce dernier cas, de la fécule en dextrine et en glucose.

La falsification par l'acide tartrique est très facile à reconnaître. On évapore le liquide aux trois quarts, on laisse refroidir, on filtre, et on ajoute une solution concentrée de chlorure de potassium : il se dépose bientôt des cristaux de crème de tartre contre les parois du vase.

La sophistication du vinaigre par l'acide oxalique, indiquée par quelques auteurs, se reconnaît aisément. On sature presque complètement le vinaigre par l'ammoniaque, et on ajoute du chlorure de calcium : il se précipite de l'oxalate de chaux.

Les substances âcres que l'on fait macérer dans les mauvais vinaigres pour leur donner du montant sont très variées. On a signalé l'emploi de la moutarde, du poivre long, du pyrèthre, du garou, des graines de paradis, des piments, etc.

Un tel vinaigre a une saveur âcre qui met en éveil; il produit dans la bouche une irritation plus ou moins vive; amené en consistance sirupeuse, il possède encore une saveur âcre, piquante, parfois caustique, que l'on ne rencontre jamais avec le vinaigre naturel.

Pour plus de sûreté, on peut encore saturer le vinaigre par le carbonate de soude, ce qui permet de percevoir plus nettement la saveur âcre; enfin, le degré acidimétrique est toujours faible, eu égard à la force apparente du vinaigre.

L'addition des matières salines, surtout pratiquée pour augmenter la densité est décelée facilement par les caractères suivants :

1° *Chlorure de sodium* : précipité blanc abondant par le nitrate d'argent, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique. Le produit distillé ne donne rien avec le même réactif; l'extrait, qui possède une saveur salée, fournit directement des cristaux cubiques qu'il est facile d'isoler à l'état de pureté;

2° *Acétate de chaux* : précipité abondant par l'oxalate d'ammoniaque;

3° *Sulfate et acétate de soude* : se rencontrent dans des vinaigres coupés avec de l'acide pyroligneux impur. On évapore à siccité, on reprend l'extrait par de l'alcool à 60° qui s'empare de l'acétate; on évapore la solution et on soumet le résidu aux épreuves suivantes :

Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide acétique; en ajoutant un peu de ce résidu à un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se développe, surtout à chaud, l'odeur spéciale de l'éther acétique.

Quant au sulfate de soude, on peut l'isoler en nature et le reconnaître à ses caractères ordinaires.

4° *Alun* : On opère exactement comme pour le vin, d'après la méthode de Lassaigue.

Souvent on ajoute de l'acide pyroligneux à du vinaigre étendu d'eau et le mélange est vendu comme vinaigre d'Orléans. Le dosage acédimétrique est insuffisant pour déceler cette fraude, mais la quantité d'extrait fournie à l'évaporation rend facilement compte de cette falsification.

S'agit-il d'un vin de qualité inférieure additionné d'acide pyroligneux, on sature le liquide par du carbonate de sodium, puis on distille au tiers. On isole ainsi l'alcool qu'il est aisé de caractériser et même de doser à l'aide de l'alcoomètre centésimal.

V. Vinaigres médicaux.

Pour préparer ces médicaments, on se sert de vinaigre blanc, de préférence au vinaigre rouge. Dans tous les cas, il est indispensable d'employer un bon vinaigre, de ne pas se servir d'acide acétique faible, qui n'est pas plus du vinaigre qu'un mélange d'eau et d'alcool n'est du vin.

On peut, à la rigueur, décolorer le vinaigre rouge à l'aide d'un peu de noir animal lavé; mais comme ce dernier est ordinairement incomplètement privé de ses sels calcaires, un tel vinaigre décoloré précipite abondamment par l'oxalate d'ammoniaque et donne avec le molybdate d'ammoniaque la réaction caractéristique de l'acide phosphorique.

On obtient les vinaigres médicinaux :

- 1° *Par distillation;*
- 2° *Par macération;*
- 3° *Au moyen des alcoolats.*

VINAIGRES DISTILLÉS

On distille le vinaigre de vin dans une cornue de verre; on reçoit le produit de la distillation dans un matras également en verre et convenablement refroidi, en ayant soin d'arrêter l'opération lorsque les $\frac{3}{4}$ du liquide primitif ont passé dans le récipient.

On évite de pousser plus loin l'opération, dans la crainte d'avoir un produit à odeur empyreumatique.

Tel est le procédé recommandé par le codex.

En vue d'avoir un produit plus riche en acide acétique et d'obtenir un rendement plus considérable, quelques praticiens conseillent d'ajouter au résidu son volume d'eau et de continuer la distillation jusqu'à ce que la totalité du liquide distillé soit égale au volume du vinaigre employé. Mais cette modification présente l'inconvénient de fournir un vinaigre moins suave que celui qui est obtenu par le procédé du codex.

L'acide acétique n'entrant en ébullition qu'à 120° , les premières vapeurs condensées ne donnent qu'un produit faible, mais très suave, par suite de la présence d'un peu d'éther acétique. Stein a proposé l'addition du chlorure de sodium, afin d'élever le point d'ébullition, modification qui n'a pas été admise. Il est préférable de s'en tenir au procédé du codex.

Le vinaigre distillé, bien préparé, ne doit se troubler ni par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de baryum, ni par l'oxalate d'ammoniaque.

Les vinaigres distillés aromatiques, comparables jusqu'à un certain point aux alcoolats, s'obtiennent par distillation, au bain-marie ou à la vapeur.

Pour préparer, par exemple, le vinaigre de Lavande, on fait macérer une partie de fleurs dans quatre parties de vinaigre dis-

tillé et on retire ensuite à la distillation trois parties de produit. On se sert ici de vinaigre distillé et non de vinaigre ordinaire, puisqu'il faut surtout, dans ces sortes de préparation, obtenir un produit agréable.

D'après Baumé, on prépare un vinaigre encore plus suave en ajoutant simplement à trois parties de vinaigre distillé une partie d'alcoolat de lavande; on laisse en contact pendant quinze jours, puis on filtre.

Au surplus, ces vinaigres aromatiques, qui sont employés surtout pour la toilette, se rencontrent rarement dans les officines.

VINAIGRES PAR MACÉRATION

Les véritables vinaigres médicinaux se préparent par macération. Après huit à dix jours de contact, en ayant soin d'agiter de temps en temps, on passe avec expression si la substance laisse beaucoup de résidu; on filtre et on conserve dans des flacons bien bouchés. Voici quelques exemples de ce genre de préparation.

VINAIGRE SCILLITIQUE

Squames sèches de Scille.....	100 grammes
Vinaigre blanc.....	1200 —

On pulvérise grossièrement les squames de scille, on les met dans un matras avec du vinaigre. Après huit jours de macération, on passe avec expression et on filtre.

On prépare de la même manière le vinaigre de bulbes secs de colchique.

VINAIGRE DE SUREAU (Vinaigre surard).

Fleurs de sureau sèches.....	100 grammes
Vinaigre blanc.....	1200 —

On met dans un matras les fleurs de sureau, mondées de leurs queues et convenablement séchées; on ajoute le vinaigre et on fait macérer le tout pendant dix jours; on passe avec expression, on filtre et on conserve dans une bouteille bien bouchée.

On prépare de la même manière les vinaigres de :

VINAIGRE MÉDICINAUX.

367

Sauge.	Estragon.
Romarin.	Lavande.
Œillets.	Rue, etc
Roses rouges.	

VINAIGRE FRAMBOISÉ

Framboises mondées de leurs calices.....	3000 grammes
Vinaigre blanc.....	2000 —

On fait macérer le mélange pendant dix jours, on passe sans expression et on filtre.

On prépare exactement de la même manière les vinaigres médicaux avec les autres fruits rouges, comme les mûres, les cerises, les fraises, etc :

VINAIGRE DE CONCOMBRES

Concombres.....	50 grammes
Vinaigre blanc.....	1000 —

Après quinze jours de macération, on passe avec expression et on filtre.

On prépare de la même manière les vinaigres de :

Ail.	Écorces d'oranges.	Oignon.
Capsicum.		Poivre.
Cresson.	Gengembre.	Truffe, etc.

Enfin, lorsque la substance médicamenteuse est entièrement soluble dans le vinaigre, la préparation se simplifie et on opère par solution, comme dans l'exemple suivant :

VINAIGRE CAMPHRÉ

Camphrè... ..	10 grammes
Acide acétique cristallisable.....	10 —
Vinaigre blanc.....	400 —

On pulvérise le camphre dans un mortier de porcelaine avec son poids d'acide acétique cristallisable; on ajoute le vinaigre et on fait macérer le tout dans un flacon bouché à l'émeri. Au bout de quelque temps, on filtre le liquide.

VINAIGRE AROMATIQUE DES HÔPITAUX

Ail.....	10 grammes.
Feuilles de mélisse.....	25 —
— romarin.....	25 —
— sauge.....	25 —
Feurs de lavande.....	50 —
Vinaigre blanc.....	2000 —

On incise les plantes, et on les fait macérer dans le vinaigre pendant dix jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps. On passe et on filtre.

Plusieurs vinaigres sont employés pour la toilette, soit pour les soins hygiéniques de la peau, comme le vinaigre virginal, qui s'obtient en faisant macérer du benjoin dans parties égales d'alcool et de vinaigre fort; soit comme dentifrice, comme la préparation suivante dont on trouve la formule dans Virey :

VINAIGRE DENTIFRICE

Racine de pyrèthre.....	60 gr.	Esprit de cochléaria..	60 gr.
Cannelle fine.....	} aa... 8 —	Eau vulnéraire rouge.	125
Girofle.....		Vinaigre blanc.....	2000
Résine de gaïac.....			

Les trois premières substances sont concassées, puis mises en macération dans le vinaigre. D'autre part, on fait dissoudre la résine de gaïac dans l'eau vulnéraire et l'esprit de cochléaria; on ajoute cette teinture au macératum filtré. Le mélange se trouble d'abord, puis s'éclaircit au bout de quelque temps.

Parmi les vinaigres composés, un des plus employés, bien qu'il ait perdu de son ancienne réputation, est le vinaigre *des quatre voleurs*, ainsi nommé parce que des voleurs, lors de la peste de Marseille en 1720, se garantirent, dit-on, de la contagion par l'usage de ce remède.

VINAIGRE ANTISEPTIQUE
(vinaigre des quatre voleurs).

Sommités sèches de g ^{de} absinthe.....	40 grammes
— — de p ^{ite} absinthe.....	40 —
Menthe poivrée.....	40 —
Rue.....	40 —
Romarin.....	40 —
Sauge.....	40 —
Fleurs de lavande.....	40 —

Racine d'acore aromatique	5	—
Écorce de cannelle.....	5	—
Girofles.....	5	—
Muscades.....	5	—
Ail.....	5	—
Camphre.....	10	—

Toutes les substances étant convenablement divisées, on les fait macérer dans le vinaigre pendant dix jours; on passe avec expression; on ajoute le camphre dissous dans l'alcool ou mieux dans 4 fois son poids d'acide acétique cristallisable. Après quelques heures on filtre et on conserve pour l'usage.