

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES SIROPS

DÉFINITION. — CLASSIFICATIONS. — PÈSE-SIROP DE BAUMÉ. — DENSIMÈTRE. —
FALSIFICATIONS PAR LE SIROP DE FÉCULE. — DOSAGE DU SUCRE DE CANNE
ET DE LA GLUCOSE.

Les sirops sont des saccharolés liquides préparés au moyen du sucre de canne, et dont le véhicule, ordinairement chargé de principes médicamenteux, est presque toujours l'eau, quelquefois le vin ou le vinaigre.

Il est évident qu'il faut que ce véhicule puisse dissoudre aisément le sucre, ce qui exclut l'alcool, l'éther, les huiles, etc.

Le mot *sirop*, en vieux français *essyrot*, est d'origine orientale : il vient de l'arabe *charâb*, boisson (du verbe *charib*, boire).

Avant l'introduction du sucre, les sirops étaient faits avec du miel et représentaient par conséquent les mellites de nos jours. Cette forme pharmaceutique est très usitée, ce qui tient à ce qu'elle présente des avantages qui lui sont propres : 1° elle facilite l'administration de plusieurs substances médicamenteuses en leur communiquant une saveur agréable ou en masquant leur saveur désagréable; 2° elle permet de garder toute l'année des produits qui ne sont guère susceptibles de se conserver seuls, les sucs par exemple; de là l'emploi des sirops d'asperges, de coings, de groseilles, de cerises, etc.; 3° elle fournit au praticien des dissolutions préparées à l'avance et d'une concentration déterminée; 4° elle se prête facilement à la confection de plusieurs prescriptions, notamment des potions et des tisanes.

Plusieurs classifications ont été successivement proposées, puis abandonnées plus ou moins complètement.

Les anciens codex divisaient les sirops en deux séries, suivant qu'ils étaient *altérants* ou *purgatifs* ; division inacceptable, car le nombre des sirops purgatifs est très restreint, et le mot *altérant* a varié dans sa signification suivant les fluctuations des doctrines médicales.

On a voulu ensuite les diviser en sirops *acides*, *salins* et *émulsionnés* ; mais, d'après ce système, il faudrait établir une foule de subdivisions, et beaucoup de ces dernières ne renfermeraient qu'un seul sirop.

Faut-il les ranger, comme on l'a proposé, d'après leur mode de préparation, suivant qu'ils sont obtenus avec des macérations, des infusions, des décoctions. On sépare alors des préparations très semblables qui appartiennent évidemment à la même catégorie, et cela sans aucune utilité pratique.

Une classification qui a été longtemps suivie est celle de Carbone, dans laquelle on admet trois divisions :

- 1° Les sirops obtenus par solution ;
- 2° Les sirops préparés par coction ;
- 3° Les sirops mixtes.

Vers 1822 la Société de pharmacie de Paris a adopté cette marche, en subdivisant les sirops par solution, suivant qu'ils sont obtenus avec des solutés ou des eaux distillées, et en partageant les sirops par coction en *simples* et en *composés*.

Chéreau a proposé plus simplement de distinguer :

- 1° Le sirop simple ou sirop de sucre ;
- 2° Les sirops *monoïamiques*, dans lesquels il n'entre qu'une seule substance médicamenteuse ;
- 3° Les sirops *polyamiques*, préparés avec plusieurs substances actives.

Béral, prenant pour base la nature des véhicules, a divisé les sirops en *hydrauliques*, *œnologiques* et *acétologiques* ; mais les préparations qui rentrent dans les deux derniers groupes sont très peu nombreuses, de telle sorte que le premier renferme presque tous les sirops qui sont actuellement en usage.

Les systèmes qui ont été successivement proposés présentent

done des inconvénients. Toute classification rationnelle est donc impossible ou inutile ; c'est sans doute pour cette raison que le codex de 1866 se contente de classer les sirops en deux séries :

- 1° Les sirops *simples* ;
- 2° Les sirops *composés*.

Les sirops se préparent :

1° Par solution et filtration au papier. Exemples : le sirop de sucre incolore, celui de goudron, ceux qui sont préparés avec les eaux distillées, etc. ;

2° Par solution à chaud, clarification et filtration, comme le sirop de sucre ordinaire et les sirops composés.

Quoi qu'il en soit, les uns comme les autres doivent avoir une concentration constante que l'on apprécie soit à l'aide du pèse-sel de Baumé, soit à l'aide du densimètre.

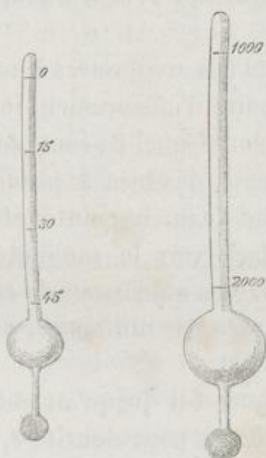


FIG. 74.

FIG. 75.

Le pèse-sel de Baumé est un aréomètre à poids constant et à graduation arbitraire.

Pour le construire, on prend un tube cylindrique à deux boules (fig. 74), dont l'inférieure est lestée avec du mercure ou des grains de plomb, de telle sorte que le point d'affleurement dans l'eau distillée se trouve à l'extrémité supérieure de la tige, pour

la température de 12°, 5. Ce point d'affleurement forme le zéro de l'instrument.

On plonge ensuite l'aréomètre dans une solution de 15 parties de sel marin dans 85 parties d'eau et on marque 15 au point d'affleurement. On divise l'espace compris entre 0 et 15 en quinze parties égales; chacune de ces divisions, qui sont prolongées jusqu'au bas de la tige, représentent un degré Baumé.

D'après l'usage auquel on le destine, l'instrument ne comprend qu'une partie plus ou moins étendue de l'échelle; il prend alors, suivant les cas, le nom de *pèse sel*, de *pèse-acide*, de *pèse sirop*. Ce dernier porte ordinairement 45 divisions.

Les pèse-sirops, bien construits, sont comparables entre eux et donnent des indications suffisamment exactes. Malheureusement ceux que l'on trouve dans le commerce sont souvent très défectueux. On peut les vérifier au moyen de la dissolution salée qui sert à obtenir le deuxième point d'affleurement. Le mieux est de se servir des densimètres, qui sont d'ailleurs recommandés par le Codex.

Les densimètres sont des aréomètres à poids constant, gradués de telle façon que le point d'affleurement indique immédiatement la densité du liquide dans lequel ils sont plongés (fig. 75).

Dans ces instruments, destinés à prendre la densité des liquides plus denses que l'eau, le point d'affleurement dans l'eau distillée à 4° est placé vers le sommet de la tige et marqué 1000. Les divisions placées au-dessous de ce point correspondent à des densités croissantes par millièmes, centièmes et dixièmes, depuis 1000 jusqu'à 2000.

L'instrument s'enfonce-t-il jusqu'au chiffre 1253, le liquide dans lequel il est plongé a pour densité 1,253, l'eau à son maximum de densité étant prise pour unité; en d'autres termes, un litre de ce liquide pèse 1253 grammes.

Le densimètre présente un avantage qui lui est propre : il porte en quelque sorte son contrôle avec lui, puisqu'il suffit de peser un litre d'un liquide plus dense que l'eau et d'observer ensuite l'affleurement qui doit correspondre au poids trouvé.

Les densimètres, par la facilité de leur emploi, par la rapidité de leurs indications, doivent donc avoir la préférence sur les

aréomètres à échelle arbitraire. Cependant, comme celui de Baumé est encore très répandu, voici un tableau qui indique le rapport des degrés Baumé avec la densité des liquides depuis 1000 jusqu'à 2000, table qui a été dressée par M. Coulier et qui est plus exacte que celle que l'on trouve dans le codex de 1866.

TABLEAU INDIQUANT LES RAPPORTS DES DEGRÉS DE L'ARÉOMÈTRE BAUMÉ AVEC LE POIDS DU LITRE DU LIQUIDE PESÉ DANS L'AIR A 0,76 ET A LA TEMPÉRATURE DE 12°,5.

DEGRÉS B.	POIDS du litre.	DEGRÉS B.	POIDS du litre.	DEGRÉS B.	POIDS du litre.	DEGRÉS B.	POIDS du litre.
0	998.404	19	1145	38	1342	57	1620
1	1005	20	1154	39	1354	58	1638
2	1012	21	1163	40	1366	59	1656.5
3	1019	22	1172	41	1379	60	1675
4	1026	23	1181.5	42	1392	61	1694
5	1033	24	1191	43	1405	62	1714
6	1040	25	1200.5	44	1418.5	63	1734
7	1047.5	26	1210	45	1432.5	64	1754.5
8	1055	27	1220	46	1446.5	65	1775.5
9	1063	28	1230	47	1460.5	66	1797
10	1070.5	29	1240.5	48	1475	67	1819
11	1078	30	1251	49	1490	68	1841.5
12	1086	31	1262	50	1505	69	1865
13	1094	32	1272.5	51	1520.5	70	1889
14	1102	33	1283	52	1536	71	1914
15	1110.57	34	1295	53	1552.5	72	1938
16	1119	35	1306	54	1569	73	1964
17	1127.5	36	1318	55	1586	74	1990
18	1136	37	1330	56	1603	75	2017

Il est évident que cette table peut servir non seulement pour les liquides dont la température est égale à 12°,5, mais aussi pour ceux dont la température est voisine de ce chiffre, parce que la dilatation de l'aréomètre est négligeable et que la correction porterait le plus souvent sur des chiffres qui ne figurent pas dans la table.

Rien n'empêche, comme on le fait du reste quelquefois, de construire des aréomètres qui portent les deux échelles superposées, l'une marquant les densités, l'autre indiquant les degrés Baumé.

Tout sirop bouillant doit marquer au minimum 30° B., ce qui correspond, d'après la table précédente, à une densité de 1,251. A la température de 15°, ce même sirop accusera 35° B. et 1,306

au densimètre. Le Codex donne des chiffres un peu trop forts, puisqu'il indique pour la première densité 1, 261 et pour la seconde 1, 321 ; autrement dit, un litre de sirop marquant 35° B. pèse 1 306 grammes et non 1 321 grammes.

Le degré de cuite d'un sirop est en rapport avec quelques caractères physiques qui ont été utilisés dans la pratique et qui peuvent donner de bonnes indications, quand on sait rapporter chacun de ces signes empiriques aux indications fournies par les aréomètres.

Plus un sirop est cuit, plus il est épais et visqueux : c'est sur ces deux caractères que l'on s'appuie pour apprécier *de visu* la concentration des liquides sirupeux.

Ces différents degrés de concentration pour les sirops bouillants sont les suivants :

1° La *pellicule*. En soufflant à la surface du liquide, on voit se former une membrane mince et ridée dont l'existence est éphémère, car elle disparaît dès que l'on cesse de souffler.

2° La *perle* ou le *perlé*. On prend du sirop dans une cuillère, on l'y balance un instant, puis on incline le tout : les gouttes en tombant affectent la forme d'une perle.

3° La *nappe*. On répète l'expérience précédente, mais en se servant cette fois d'une écumoire : le liquide forme en tombant une espèce de nappe de peu d'étendue.

4° Le *petit filet*. On met deux ou trois gouttes de sirop entre le pouce et l'index : en écartant les deux doigts, on obtient une petite colonne de cinq ou six millimètres d'étendue qui se rompt par le milieu dès que l'écartement est plus considérable.

5° Le *grand filet* ou le *lissé*. En recommençant la petite manipulation précédente, le filet acquiert jusqu'à deux centimètres de longueur et même un peu plus.

6° Le *petit soufflé*, le *petit boulé* ou la *petite plume*. On prend du sirop bouillant sur l'écumoire, on souffle à sa surface de manière à le forcer à traverser les trous ; il se forme de l'autre côté de l'instrument de petites ampoules qui voltigent dans l'air.

7° Le *grand soufflé*, le *grand boulé* ou la *grande plume*. L'air étant vivement fouetté avec l'écumoire, le liquide s'en sépare sous forme de filets déliés à demi-solides. Arrivé à ce point, un peu de

sirop, versé brusquement dans de l'eau, se prend en une masse molle et ductile.

8° La masse précédente est-elle dure et cassante, on dit que le sirop est cuit *au grand cassé*.

La cuite à la pellicule, à la perle et à la nappe sont des états très voisins qui appartiennent à un sirop marquant bouillant 30° à 31° B. ; au petit filet, le sirop marque 31° à 32° B. ; au grand filet, 35° B. ; au petit soufflé, 36° ; au grand soufflé, 37° environ.

Au delà de ce dernier terme le sirop est trop visqueux pour en prendre la densité. Enfin, si on continue à chauffer, toute l'eau disparaît, le sucre s'altère, jaunit et finit par se caraméliser.

La conservation d'un sirop dépend surtout de sa bonne préparation, c'est-à-dire de son degré de cuite et de sa limpidité.

L'expérience démontre qu'un sirop qui n'est pas assez cuit ne tarde pas à fermenter, surtout pendant les chaleurs de l'été. Est-il trop cuit, il laisse déposer des cristaux de saccharose qui viennent tapisser le fond des bouteilles ; et comme le dépôt continue à s'accroître peu à peu, le sirop ne tarde pas à se trouver dans les mêmes conditions que précédemment.

La limpidité est une qualité que l'on doit toujours s'efforcer d'obtenir ; aussi procède-t-on d'ordinaire à la clarification des sirops au moyen du charbon animal, de l'albumine ou du papier. Le charbon animal, tel qu'il est fourni par le commerce, est toujours impur. Pour le rendre propre à la clarification des sirops, on prend, d'après Blondeau, 8 parties de charbon que l'on transforme en une pâte demi-fluide, à laquelle on ajoute une partie d'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique ; au bout d'une heure, on lave à l'eau bouillante, à trois ou quatre reprises différentes, pour enlever tous les principes solubles.

$\frac{1}{20}$ de charbon lavé suffit pour obtenir un sirop très blanc ; après vingt-quatre heures de contact on filtre au papier.

Dans l'industrie on se sert du filtre Dumont, sorte de boîte rectangulaire au fond de laquelle on dispose une couche de noir en grains, légèrement humectée avec de l'eau. Sous l'influence de sa propre pression, le sirop traverse cette couche et se décolore complètement. Cet appareil présente le double avantage de dé-

biter beaucoup et d'éviter de chauffer le sirop avec le charbon.

Dans les officines, on a surtout recours à l'usage du blanc d'œuf. Deux méthodes peuvent être employées :

1° On ajoute en même temps au véhicule médicamenteux le sucre et le liquide albumineux ; on porte lentement le tout à l'ébullition et on écume à temps.

2° On ajoute par parties le liquide albumineux au sirop bouillant. Dans ce dernier cas l'albumine, coagulée brusquement, vient se rendre à la surface sous forme d'une écume légère qui entraîne dans son mouvement ascensionnel toutes les substances étrangères.

Tous les sirops ne peuvent pas être clarifiés par ce procédé, soit parce que l'albumine peut s'unir à quelques matières organiques, soit parce qu'elle laisse dans la préparation quelques parties qui deviennent plus tard une cause de fermentation. On a recours alors à la clarification au papier par la méthode de Desmarests.

On prend du papier blanc non collé, on le réduit en pulpe avec un peu d'eau chaude en le battant fortement à l'aide d'un petit balai d'osier, puis on lave cette pulpe sur un tamis avant de la mélanger au sirop. Cette méthode n'est pas applicable à un sirop trop cuit.

M. Magnes-Lahens a fait, sur la clarification au papier, des observations très intéressantes qui permettent de régulariser le procédé.

D'après ce savant praticien, il faut se servir de papier blanc, sans colle, de belle qualité ; on le réduit en pâte en l'agitant vivement dans une bouteille, avec une partie du véhicule qui doit former la base du sirop ; on passe, non sur un blanchet, mais sur une chausse en forme de pain de sucre renversé (chausse d'Hippocrate).

Avec un filtre d'un litre de capacité, trois grammes de papier suffisent pour donner un feutrage convenable, et l'on peut filtrer trois litres de sirop, soit un gramme de papier par litre. Enfin, pour que l'opération marche avec régularité, la température doit être comprise entre 35° et 40°.

Appliquée au sirop simple, aux sirops préparés avec les eaux distillées, et en général à tous ceux qui sont obtenus par simple

solution, comme le sirop de gomme, la méthode de clarification au papier donne des produits parfaitement limpides et d'une bonne conservation.

Toutefois, malgré les précautions que l'on peut prendre, il arrive parfois que les sirops fermentent. Il faut alors les mettre sur le feu, leur faire jeter un bouillon pour chasser l'acide carbonique qui les fait mousser et détruire les ferments qui sont les causes déterminantes de l'altération; on ajoute un peu d'eau pour remplacer celle qui s'évapore pendant l'opération. Baumé a remarqué que les sirops, après deux ou trois traitements semblables, ne fermentent plus; ils sont évidemment altérés et tout pharmacien consciencieux doit les rejeter sans hésitation.

Virey a conseillé d'ajouter les sirops qui fermentent d'une petite quantité d'alcool; à la vérité celui-ci fait tomber la mousse, mais la fermentation est seulement ralentie. Lahache remplace l'alcool par l'alcoolé qui correspond au sirop. Enfin Viel, en vue de prévenir la fermentation, propose d'ajouter de suite aux sirops très altérables, ou que l'on obtient difficilement limpides, comme ceux de jalap, de quinquina, d'ipéca, la dixième partie de leur volume d'alcool concentré.

Le mieux est encore de suivre les prescriptions de Parmentier : faire un sirop bien clarifié, cuit à 30°,8 en hiver, à 31° en été; l'introduire dans des bouteilles bien sèches que l'on conserve couchées à la cave.

On a proposé l'emploi de bouchons que l'on rend imperméables en les enduisant d'une légère couche de cire, de caoutchouc, de paraffine, etc.

Enfin, on a préconisé, pour la conservation des sirops en bouteilles, la méthode d'Appert ou sa modification, c'est-à-dire l'embouteillage des sirops bouillants; mais ces moyens n'ont guère été appliqués que pour quelques sirops fabriqués en grand.

Dans la pratique, il faut éviter autant que possible de laisser les sirops en vidange. Lorsque le cas se présente dans les officines, on peut, suivant le conseil de Carré, plonger dans le goulot de la bouteille une allumette soufrée que l'on retire aussitôt. On sait que l'acide sulfureux est un agent antifermentescible.

Tout pharmacien consciencieux doit préparer lui-même ses

sirops médicamenteux. En ne se conformant pas à cette règle, on s'expose à avoir des sirops non seulement mal préparés et mal dosés, mais encore falsifiés avec du sirop de fécule substitué en totalité ou en partie au sirop de sucre.

Cette falsification est facilement mise en évidence au moyen des quatre réactifs suivants :

- 1° L'alcool à 90°;
- 2° La liqueur cupro-potassique;
- 3° Une solution de potasse caustique au dixième;
- 4° Une solution d'iodure de potassium ioduré, faite d'après la formule ci-après :

Iodure de potassium neutre.....	2 grammes.
Iode.....	2,50
Eau distillée.....	100 —

Le sirop de sucre pur :

- 1° Ne précipite pas par l'alcool;
- 2° N'est pas noirci lorsqu'on le fait bouillir dans un tube à expérience avec son volume de la solution alcaline;
- 3° N'est pas rougi par l'iodure de potassium ioduré;
- 4° Ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Le sirop de sucre interverti :

- 1° Ne précipite pas par l'alcool;
- 2° Rougit, puis noircit à l'ébullition par la solution de potasse caustique;
- 3° N'est pas rougi par l'iodure ioduré;
- 4° Réduit abondamment la liqueur cupro-potassique.

Le sirop de fécule :

- 1° Précipite lorsqu'on y ajoute plusieurs volumes d'alcool;
- 2° Noircit par la potasse à l'ébullition;
- 3° Donne une coloration rouge avec l'iodure de potassium ioduré;
- 4° Réduit la liqueur cupro-potassique.

Les phénomènes rotatoires ont été aussi employés par Soubeiran pour caractériser les sirops de sucre, de glucose et de fécule.

Étendu de 9 fois son volume d'eau, dans un tube de 20 centimètres de longueur et à la température de 15°, le sirop de sucre

dévie de 52° à droite; si on intervertit le même sirop en l'additionnant de $\frac{4}{10}$ d'acide chlorhydrique et en chauffant le mélange à 70° , on obtient, dans un tube de 22 centimètres, une déviation à gauche de 20° .

Le sirop de fécule dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée; ce pouvoir rotatoire, qui est de $+100^\circ$ environ, n'est pas sensiblement altéré par les acides.

L'emploi des réactifs précédents décèle donc aisément la présence de la glucose et du sirop de fécule. On peut aller plus loin et procéder à ses dosages quantitatifs en se servant d'une liqueur cupro-potassique titrée.

Bien des formules ont été données pour préparer cette dernière; voici celle à laquelle Poggiale a donné la préférence :

Sulfate de cuivre cristallisé.....	40 grammes.
Soude caustique.....	130 —
Tartrate neutre de potassium.....	160 —
Eau distillée.....	Q. S.

On dissout le sel de cuivre dans quatre fois son poids d'eau environ, puis la soude et le tartrate dans 600 grammes d'eau; on réunit les deux dissolutions, on les filtre et on y ajoute de l'eau pour compléter un litre de liqueur.

Le dosage se fait de la manière suivante : on dissout 5 grammes de sucre candi dans de l'eau, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on chauffe pour produire l'inversion; on ajoute ensuite de l'eau, de manière à obtenir exactement 250 cent. cubes de liquide. D'autre part, dans un petit ballon, on verse à l'aide d'une pipette 20 cent. cubes de liqueur cupro-potassique à titrer, on y ajoute 20 à 25 grammes d'eau et 2 ou 3 grammes de potasse caustique; on porte le tout à l'ébullition et on y laisse tomber, jusqu'à décoloration, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, la solution sucrée.

Admettons qu'il ait fallu 54 divisions pour obtenir la décoloration : la proportion de sucre qui correspond à $5^{\text{cc}},4$ est évidemment égale à

$$\frac{5 \times 5,4}{250} = 0,108.$$

L'équivalent du sucre de canne est..... $C^{12}H^{22}O^{11} = 342$
 Après l'inversion, on a..... $2C^6H^{12}O^6 = 360$.

Donc 0,108 de saccharose donne 0,114 de glucose :

$$\frac{0,108 \times 360}{342} = 0,114.$$

En résumé, 20 cent. cubes de la liqueur bleue, préparée comme il a été dit plus haut, sont exactement décolorés par 0,114 de glucose.

Soit maintenant une urine diabétique. Versons dans un ballon 20 cent. cubes de liqueur titrée, 25 grammes d'eau et 2 ou 3 grammes de potasse caustique; le mélange étant porté à l'ébullition, ajoutons-y l'urine, placée dans la burette, jusqu'à décoloration. Si 65 divisions sont nécessaires pour atteindre ce résultat, on aura, pour la quantité de glucose contenue dans un litre d'urine :

$$\frac{0,114 \times 1000}{6,5} = 17,54.$$

S'agit-il de doser la quantité de sucre de canne contenue dans une solution? On intervertit un volume donné de cette solution par l'acide chlorhydrique. S'il faut employer 17^{cc},4 pour produire la décoloration, il y aura évidemment, dans un litre de cette solution, une quantité de sucre égale à

$$\frac{108}{17,4} = 6,20.$$

Enfin, lorsqu'il s'agit d'un mélange de sucre cristallisable et de glucose, cas qui se présente le plus ordinairement dans l'analyse des sirops falsifiés, on fait d'abord un premier dosage pour déterminer la glucose, puis un second dosage après l'inversion par l'acide chlorhydrique : la différence entre les deux essais donne la quantité de glucose qui répond au sucre de canne. En multipliant cette différence par le rapport

$$\frac{108}{114},$$

on obtient le sucre de canne lui-même.

Cette méthode diffère de la plupart des autres procédés volumétriques en ce que l'on verse dans la liqueur titrée la solution à essayer; cette dernière doit donc toujours avoir un volume déterminé.

Il ne faut pas non plus oublier que la liqueur cupro-potassique est réduite par un grand nombre de corps, comme l'acide sulfureux, les sulfites et les hyposulfites, l'acide arsénieux, l'aldéhyde, le chloroforme, l'acide urique, la salicine, etc. La réduction a lieu en présence d'un excès de potasse; lorsque l'alcali est saturé partiellement par un acide, la réduction devient très facile sous l'influence d'un grand nombre de matières organiques.

La liqueur cupro-potassique est donc un réactif qui peut, dans certains cas déterminés, servir à la fois pour caractériser et doser les matières sucrées, mais qui a besoin parfois d'être contrôlé par d'autres essais, par des déterminations saccharimétriques, par exemple.