

Variation des caractéristiques chimiques et galéniques

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **8 (1944-1946)**

Heft 7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

DEUXIEME PARTIE

VARIATION DES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES
ET GALENIQUES.**Remarque préliminaire et introduction :**

A la suite des travaux de BOURQUELOT (49), l'école française a étudié les hétérosides et les holosides contenus dans de nombreuses plantes fraîches; l'attention est ainsi ramenée sur les drogues fraîches.

La pharmacopée belge IV (239), la première, prescrit l'emploi de quelques drogues fraîches, dont la racine de Valériane, pour la préparation de médicaments; la Ph. H. V (1934) mentionne six drogues fraîches; le Codex Gallicus (1938) prévoit l'emploi de plusieurs plantes fraîches ou stabilisées, dont plusieurs figuraient dans le supplément de l'édition de 1908. Malgré cette faveur croissante accordée aux drogues fraîches, ces pharmacopées ne précisent guère que la saison de la récolte, et il n'existe pas de monographie qui rassemble les caractères morphologiques, anatomiques, histochimiques et biologiques, les propriétés chimiques et galéniques de drogues fraîches.

Il y a là une lacune dans le domaine de la pharmacognosie; la combler répondrait en partie aux vœux que TSCHIRCH a formulés dans son traité (308) sous le titre «Pharmakophysiologie». Remarquons que les chimistes chargés du contrôle des denrées alimentaires ont depuis longtemps fixé les normes auxquelles doivent répondre les légumes et les fruits (Vereinbarungen, 319, Ordonnances fédérales, BEYTHIEN, HARTWICH et KLIMMER, 36).

Le premier point de mon programme de recherches sur la racine fraîche de Valériane comportait l'étude de la variation saisonnière de quelques caractéristiques de cette drogue fraîche: teneurs en eau et matière sèche, extraits aqueux et alcoolique, substances insolubles dans l'eau, teneurs en essence et en acides volatils. Pour chaque récolte, j'ai déterminé quelques indices de la Teinture Ph. H. V: résidu sec, indice d'acidité, indice de saponification, afin de voir dans quelle mesure la teinture a des propriétés qui varient avec les caractéristiques de la drogue fraîche à partir de laquelle elle a été préparée.

Entre le début de 1943 et le printemps 1945, j'ai fait

des séries de déterminations sur une trentaine de lots de racine fraîche. La plupart de ces lots ont été récoltés sur le même terrain du Signal (Lausanne), où, pendant quatre ans, des Valérianes ont été cultivées pour fournir le matériel nécessaire aux diverses recherches entreprises dans les laboratoires de l'École de pharmacie. Sept des lots étudiés provenaient d'autres terrains : jardins du Pavement et de La Rosiaz (Lausanne), cultures dans la région de Flüelen et dans la plaine du Rhône (Aigle).

Les résultats numériques sont rassemblés dans un tableau général (v. page 388). J'expose ici les méthodes employées pour chaque genre de détermination, les problèmes qu'elles ont posés, les solutions que j'ai apportées et les conclusions que je tire des résultats obtenus.

Enfin je tente de mettre certaines variations des caractéristiques étudiées en relation avec les conditions météorologiques qui les ont accompagnées ou précédées.

CHAPITRE VI : Matière sèche et teneur en eau.

Par matière sèche, il faut entendre ce qu'on obtient après avoir éliminé l'eau de la drogue fraîche. Pour en faire la détermination quantitative, on chauffe le plus souvent à 100-105°, un poids connu de la drogue jusqu'à poids constant; la perte de poids est due à l'eau; on l'exprime en pour cent de la drogue fraîche.

D'après la Ph. H. V, les drogues contenant des essences doivent être séchées sans chauffage, dans un exsiccateur à anhydride phosphorique; cette méthode est longue et onéreuse. La racine fraîche de Valériane contient peu d'essence (moins de 1 %); une partie de cette essence est peu volatile et fortement retenue par le tissu qui la contient; pendant le chauffage prolongé à quelques degrés au-dessus de 100°, j'ai constaté une altération qui se traduit par un brunissement et par une perte de poids lente qui empêche d'obtenir un poids restant constant après quelques pesées. Ces constatations m'ont fait adopter une solution moyenne, réalisée dans la méthode suivante.

Je pèse 100 g de racine fraîche entière, lavée et essuyée, laisse sécher à l'air libre du laboratoire pendant 3 à 4 jours, puis termine l'élimination de l'eau sur l'acide sulfurique concentré dans un exsiccateur à vide (15 mm Hg env.) que je place dans une étuve réglée à 45°; matin et soir je change l'acide sulfurique et pèse la drogue; au bout de 2 à 3 jours la différence entre deux pesées consécutives est inférieure à 1 cg, soit moins de 0,1 %

de la matière sèche; la précision est très suffisante. La perte de poids que subissent au cours de ces opérations les 100 g de racine fraîche traités est à peu près égale à la teneur en eau, car dans ce cas la perte de poids due à l'essence (au maximum 0,2 g) est négligeable puisqu'elle représente environ $2\frac{0}{100}$ de la quantité d'eau mesurée (80 g). La racine séchée d'après cette méthode perd moins de 1 % de son poids par chauffage pendant une heure à 105°, et cette perte de poids doit être attribuée à des décompositions plus qu'à une évaporation d'eau.

Au cours d'essais de contrôle, j'ai constaté que plusieurs détermination faites sur le même lot de racine fraîche peuvent donner des écarts de 2 à 5 % si les échantillons de drogue traités ne sont pas homogènes. J'ai alors constaté (récolte du 2-11-43) les teneurs en eau et matière sèche ci-dessous :

	Eau	Mat. sèche
Racines jeunes (blanches)	79,2 %	20,8 %
» plus vieilles (brun-jaune)	76,1 %	23,9 %
Rhizomes (sans racine)	75,8 %	24,2 %
Echantillon moy. de la drogue	77,8 ; 77,6 %	22,2 ; 22,4 %

Même si la valeur de ces déterminations n'est que relative, elle suffit pour les comparaisons auxquelles elles sont destinées, puisque toutes les mesures ont été effectuées de la même façon.

Une des opérations que je soupçonnais le plus d'apporter une cause d'erreur était *l'essuyage* des racines fraîches lavées à grande eau. Je me suis fixé une technique précise :

Je sors de l'eau de rinçage 500 à 800 g de racine fraîche et entière, égoutte dans un linge en secouant jusqu'à ce qu'il ne tombe plus d'eau, étends les racines sur un linge sec, recouvre d'un autre linge sec et roule à plusieurs reprises pendant 5 minutes sans presser fortement; je pèse alors la racine et la répartie en lots homogènes de 100 g pour les diverses déterminations. Pour savoir combien cette racine lavée et essuyée contient encore d'humidité due au lavage, j'ai laissé un de ces lots de 100 g de racine humide étendu à l'air du laboratoire; au bout de 2 heures, la drogue n'est plus humide, mais pas encore flétrie; elle pèse 95 g; je la retrempe dans l'eau, l'égoutte et l'essuie à nouveau comme ci-dessus et la pèse : $100\text{ g} \pm 0,5\text{ g}$.

J'en conclus que la racine fraîche, lavée et essuyée, que j'utilise contient 5 % d'humidité et 95 % de racine fraîche; toutes les valeurs mesurées ou calculées devraient théoriquement être corrigées en les divisant par 0,95, ce qui correspond approximativement à une augmentation de 5 % ; pratiquement,

j'y ai renoncé, considérant que mes conditions de travail sont proches de celles d'un pharmacien praticien qui doit lui aussi utiliser la drogue sitôt après le lavage. Du même essai, nous pouvons conclure que de la racine fraîche lavée ou non, peut attendre 2 heures, et peut-être plus, avant d'être utilisée, sans qu'on ait à craindre que sa composition chimique de drogue fraîche soit altérée¹.

D'autre part, j'ai constaté (récolte du 8-11-43) que la racine fraîche, lavée et essuyée, augmente son poids de 5 % environ si on la laisse tremper pendant 24 heures dans l'eau froide; la variation correspondante de la teneur de la racine fraîche en eau et en matière sèche est de 1 % environ. Il est probable que cette imbibition peut être plus forte quand la drogue est récoltée après une longue période sèche, en été, dans un terrain sec et léger, tandis qu'elle serait presque nulle quand la racine est récoltée dans un terrain saturé d'eau.

A l'examen des deux séries de valeurs mesurées (colonnes C et D) et des courbes C et D obtenues en portant ces valeurs en ordonnées sur un graphique où les mois de l'année sont en abscisses, je constate d'abord que les valeurs fournies par les lots récoltés sur les divers terrains s'intègrent dans la courbes des valeurs des cultures du Signal (Lausanne), sans y provoquer d'accident; nous pourrions faire la même constatation à propos des autres indices étudiés. La conséquence imprévue qu'il faut en tirer est l'influence minime du terrain sur la composition chimique générale de la racine fraîche; l'influence de la saison et des conditions météorologiques est au contraire prépondérante.

Ces résultats, qui portent sur plus de deux ans et varient entre 12,5 % et 37,7 % pour la matière sèche (87,5 % et 62,3 % pour la teneur en eau), peuvent être schématisés pour la matière sèche par une courbe annuelle qui présente un minimum (15 %) à fin avril, un maximum (25 à 35 %) en août, un minimum (20 %) à fin septembre et un nouveau maximum (25 %) au début de novembre. La variation de la teneur en eau est représentée par une courbe semblable mais inversée, les maxima correspondant aux minima de la matière sèche et vice versa. Les points qui s'écartent de cette courbe schématique peuvent être expliqués par les conditions météorologiques momentanées correspondantes; ainsi le point A (18,3 % de matière sèche et 81,7 % d'eau le 28-7-44) peut

¹ Nous verrons plus loin que, conservée humide pendant 24 heures, de la racine fraîche entière ne contient pas plus d'acides volatils « libres » que la racine fraîche traitée immédiatement après l'arrachage.

être justifié par le défaut d'insolation et l'abondance de la pluie au cours de ce mois, il est probable qu'une mesure faite le 23-8-44, après un mois très sec et très chaud, aurait révélé 25 à 30 % de matière sèche (70-75 % d'eau).

Mon interprétation de la courbe est la suivante : le minimum de matière sèche à fin avril correspond à la forte imbibition qui coïncide avec la mobilisation des réserves; puis l'assimilation fait à nouveau augmenter la matière sèche jusqu'au maximum d'août qui correspond à l'anthèse ; la maturation des fruits et les pluies de septembre expliquent le minimum à fin septembre, tandis que l'accumulation des réserves dans la racine au cours de l'automne, où les feuilles restent vertes, est manifestée par le maximum du début de novembre.

Si l'on veut tenir compte de ces résultats pour déterminer le mois qui convient à la récolte de la racine de Valériane, on préférera — qu'il s'agisse de la drogue fraîche ou de la drogue sèche — les époques où la racine est la plus riche en matière sèche, soit les mois d'août et de novembre; mais récolter au mois d'août ne serait avantageux ni pour le cultivateur, ni pour le pharmacien, car à cette époque les racines sont de taille très réduite et de vilaine apparence, vidées, semble-t-il, de leurs réserves au profit des fleurs et des fruits; le rendement de la culture serait faible. En novembre au contraire, les racines ont accumulé des réserves au cours de l'automne; les mêmes plantes donnent 3 à 5 fois plus de drogue qu'en août, et nous verrons, en étudiant les autres indices que la qualité est supérieure aussi.

CHAPITRE VII : Extrait aqueux et substances insolubles dans l'eau.

Pour la détermination des substances extractives des drogues, la Ph. H. V ne donne pas de méthode générale d'extraction; ses prescriptions varient d'une drogue à l'autre : tantôt (*Folium Theae*) elle fait épuiser selon PRITZKER (248), par digestion prolongée et répétée avec beaucoup d'eau, tantôt (*Radix Liquiritiæ*) elle fait macérer un quart d'heure à froid, puis digérer la drogue dans 10 fois son poids d'eau une demi-heure au bain-marie, ou bien (*Pulpa Tamarindi cruda*) elle fait macérer à froid pendant 2 heures dans 10 parties d'eau, ou bien (*Radix Gentianæ*) elle ne prescrit que les quantités de poudre (5 g tamis V) et d'eau (50 cm³) sans préciser le mode d'extraction.

Je n'ai pas trouvé dans la littérature des travaux où l'extrait aqueux ait été dosé sur des plantes fraîches; BRIEGER (55) précise même que les dosages des substances extractives doivent être faits à partir de la drogue sèche. J'ai néanmoins déterminé sur mes lots de racine fraîche la quantité de matières extractives solubles dans l'eau, ce que j'appelle plus simplement l'*extrait aqueux*.

Pour cette détermination, je fais bouillir 200 g d'eau dans un ballon taré, j'y introduis 100 g de racine fraîche, maintiens l'ébullition pendant 20 minutes (« stabilisation »); après refroidissement je décante le liquide, hâche les racines, remets le tout dans le ballon, chauffe de nouveau pendant 20 minutes à l'ébullition et laisse refroidir; après avoir complété à 300 g avec de l'eau distillée, j'exprime, laisse reposer pendant 2 jours à la glacière le liquide gris beige très trouble et détermine son résidu sec sur 10,00 g suivant la méthode de la Ph. H. V.

Par les déterminations du chapitre précédent, nous connaissons les quantités d'eau C et de matière sèche D que contiennent 100 g de la drogue fraîche étudiée; admettons que les 300 g contenus dans le ballon se répartissent en $(200 + C)$ g d'eau et D g de matière sèche, dont E g sont insolubles dans l'eau et F g solubles; l'extrait aqueux F est dissous dans $(200 + C)$ g d'eau, ce qui donne théoriquement $(200 + C + F)$ g de solution dont je détermine le résidu sec f %. Posons alors :

$$F = \frac{f(200 + C + F)}{100}, \text{ d'où } F = \frac{f(200 + C)}{100 - f}.$$

Les substances insolubles dans l'eau sont ici surtout de l'amidon et de la cellulose; elles représentent la majeure partie des réserves que la plante accumule dans la racine. Déterminons-les par différence entre l'extrait aqueux et la matière sèche : $E = D - F$.

Les valeurs de E et de F ainsi déterminées sont transcrites dans le tableau général; elles sont comprises entre 4,25 et 8,72 % pour l'extrait aqueux, 8,3 et 29 % pour les substances insolubles dans l'eau.

La courbe E, qui représente, pour la racine fraîche, la variation des substances insolubles dans l'eau, suit de près la courbe D de la matière sèche; elle a la même forme générale avec un minimum (8 %) à fin avril, un maximum (16 à 17 %) en novembre; en été, elle dépend surtout des condi-

tions météorologiques qui la font osciller entre 12 et 29 % ; aussi ai-je renoncé à établir une courbe générale pour cette saison.

La courbe F de l'extrait aqueux diffère un peu des deux précédentes; ici aussi les variations en été diffèrent beaucoup (entre 5 et 9 %) d'une année à l'autre avec les conditions météorologiques; en automne et au printemps la variation peut être schématisée par une courbe qui présente un minimum (5 %) à fin avril, moment où apparaissent les premières feuilles vertes, où la plante commence à assimiler.

Les rapports E/D et F/D des substances insolubles dans l'eau (E) et de l'extrait aqueux (F) à la matière sèche (D) correspondent, si on les exprime en pour cent, aux quantités de substances insolubles (I) et solubles (K) dans l'eau contenues dans 100 g de racine sèche. Les valeurs de I varient entre 60 et 77 % soit relativement peu; la courbe qui représente leur variation est la courbe inversée de K qui représente la variation de l'extrait aqueux de la matière sèche. Les valeurs de K oscillent entre 23 et 40 % ; elles varient donc presque du simple au double; leur courbe a une forme voisine de celle de F; toutefois le maximum (40 %) de la fin de l'hiver s'étend jusqu'au début de mars, les réserves deviennent en partie solubles, l'amidon se transforme en sucres, dont la concentration est alors probablement maxima; au cours de mars, qui est en général l'époque où la vie des plantes reprend, les substances extractives de la matière sèche diminuent très rapidement, les sucres sont utilisés par les tissus qui croissent. De mai à septembre, I et K, qui représentent l'état des réserves, varient beaucoup avec l'assimilation, qui dépend elle-même directement des conditions météorologiques.

Pour déterminer l'époque de la récolte d'après les indices étudiés dans ce chapitre, on préférera les mois où la racine est la plus riche en matières de réserve, soit novembre (maximum des substances insolubles) ou mieux encore février (maximum des substances solubles), alors que l'extrait est le plus abondant. En pratique il est très difficile, parfois impossible, d'arracher en février, lorsque le terrain est gelé ou recouvert de neige. J'ai pu constater (récolte du 2-3-44, sous plus de 10 cm de neige), que, dès le dégel du terrain, avant la fonte complète de la neige, la racine commence à s'imbiber d'eau; le maximum recherché est alors déjà dépassé. Le mieux est donc de récolter la racine en automne, le plus tard possible avant que le terrain gèle.

CHAPITRE VIII : **Extrait alcoolique Ph. H. V.**

Dans la Ph. H. V, la teinture de Valériane mérite une mention particulière : elle est, avec l'extrait sec qui en dérive, la seule préparation galénique obtenue par stabilisation d'une drogue fraîche, selon la méthode due à BOURQUELOT (49, 50) et à ses élèves.

Cette teinture, dont nous verrons la haute valeur pharmacologique dans la troisième partie de ce travail, connaît la faveur de nombreux médecins et aussi du public. Son étude sera l'objet d'un prochain chapitre; je ne considère ici que la teneur de la teinture en résidu sec aux divers mois de l'année, ce qui permet, connaissant les quantités d'eau et de matière sèche que contient la drogue fraîche, de calculer la quantité théorique d'extrait alcoolique sec que donnent 100 g de drogue fraîche; je prépare la teinture d'après la Ph. H. V, sauf que je n'introduis la racine fraîche et entière que lorsque l'alcool bout au bain-marie électrique.

Si la drogue fraîche qui sert à préparer la teinture contient C % d'eau et G % d'extrait alcoolique sec, 100 g de drogue fraîche donnent théoriquement $(100 + C + G)$ g de teinture Ph. H. V, dont je désigne par a la teneur en résidu sec, exprimée en %.

$$G = \frac{a(100 + C + G)}{100}, \text{ d'où } G = \frac{a(100 + C)}{100 - a}$$

Le résidu sec a est déterminé sur 10 g de teinture, suivant la méthode de la Ph. H. V; il convient toutefois de remarquer qu'à 103-105° le résidu de la teinture est lentement décomposé : sa teinte devient plus foncée, la masse solide et cassante à froid devient molle à chaud et laisse échapper quelques bulles ; il se dégage une odeur pénétrante rappelant celle de la drogue sèche; en général après trois pesées, la perte de poids devient constante, de l'ordre de 2 mg. Si l'on veut obtenir des résultats précis, il convient ici, comme dans le cas de la matière sèche, de terminer la dessiccation dans le vide sulfurique à 45°, au lieu de sécher à 103-105° comme le prescrit la Ph. H. V; on obtient alors facilement un poids constant à moins de 1 mg près, de quelques mg supérieur à celui qu'on obtient par la méthode de la Ph. H. V après trois chauffages d'une demi-heure à 103-105°. On pourrait aussi apporter une correction au résultat obtenu selon la Ph. H. V: après n chauffages d'une demi-heure à 103-105°, la perte de poids p devient constante; on ajoute alors $n \cdot p$

au dernier poids P_n pour obtenir le poids théorique P_0 du résidu sec : $P_0 = P_n + n \cdot p$.

Dans la pratique, l'exactitude de la méthode de la Ph. H. V est suffisante pour le contrôle de la teinture; après quatre à cinq pesées, l'écart entre P_n et P_0 est de l'ordre de 10 mg; le poids du résidu varie, suivant les teintures, entre 190 et 400 mg (d'après la Ph. H. V : 180 et 260 mg); l'erreur possible est donc au maximum de 5 % environ, alors que la grandeur à mesurer peut varier du simple au double, soit de 100 %.

L'extrait alcoolique G, tel qu'il a été défini et mesuré, varie entre 3,52 et 8,6 % comme le montrent les valeurs transcrites dans le tableau général; la courbe G, obtenue en portant ces valeurs en ordonnée d'un graphique, est très semblable à la courbe F de l'extrait aqueux; de fin septembre à fin juin la variation de l'extrait alcoolique peut être schématisée par une courbe avec maximum (7 %) en février et minimum (3,5 à 4 %) à fin avril.

Comme pour l'extrait aqueux dans le chapitre précédent, j'ai rapporté à la matière sèche les quantités d'extrait alcoolique contenues dans la drogue fraîche, en calculant le rapport $L = G/D$; j'ai transcrit dans le tableau les valeurs de L, qui varient entre 17,7 et 35,3 %, soit du simple au double, avec maximum (33 % environ) en février et minima au début de l'automne (septembre-octobre) et du printemps (mars-avril); la courbe L est très semblable à la courbe K de l'extrait aqueux.

Pour fixer la saison de la récolte, nous arrivons donc aux mêmes conclusions qu'au chapitre précédent : le plus tard possible en automne.

CHAPITRE IX : Essence.

Choix d'une méthode de dosage. — Les exigences qu'on impose à une méthode de dosage, sont le plus souvent d'ordres différents et s'excluent parfois dans leur réalisation pratique. Suivant le but des recherches auquel le dosage doit conduire, on attribuera une plus grande importance à l'exactitude absolue, quelle que soit la durée d'une mesure, ou bien on se contentera d'une exactitude relative, mais constante. Suivant la nature de l'essence étudiée, les diverses causes d'erreur auront une importance différente; on en tiendra compte dans le choix d'une méthode appropriée au but poursuivi. Les méthodes exactes sont en général les plus compliquées; elles serviront de référence pour l'appréciation de méthodes plus sim-

ples et plus rapides, employées dans la pratique courante et dans les recherches qui comportent des dosages en séries.

Des essais de dosages gravimétriques m'ont montré que l'essence de racine fraîche de Valériane contient des substances très volatiles; les unes distillent en même temps que l'éther de pétrole, qui garde après distillation une odeur rappelant celle de la racine fraîche; d'autres passent avec les dernières fractions d'éther de pétrole en quantité appréciable, ce qui exclut une séparation quantitative de l'essence avec le solvant dont je dispose; l'éther éthylique n'a pas donné de meilleurs résultats.

La méthode cryoscopique de BECKMANN (25) ne permet pas de doser séparément l'essence et les acides volatils; elle ne tient aucun compte des variations saisonnières que subit la composition chimique de l'essence, et que STRAZEWICZ (297) a mises en évidence; les deux mêmes raisons m'ont fait renoncer aussi à la méthode titrimétrique de ZAECH (344).

Pour les dosages mensuels de l'essence de la racine fraîche de Valériane, j'ai choisi la méthode volumétrique au moyen d'un appareil à cohobation du type CLEVENGER (74); cette méthode présente les avantages suivants :

1. Exactitude relative satisfaisante : l'écart entre plusieurs mesures sur la même drogue est de 2 à 5 %, avec un rendement de 80 à 90 % en essence de Valériane fraîche isolée (variable avec la quantité mise en œuvre).

2. Séparation automatique de l'essence et des acides gras volatils (isovalérianique surtout), qui passent en partie de l'eau dans l'éther de pétrole au cours du dosage gravimétrique, et qui, dans la méthode titrimétrique de ZAECH (344) sont comptés comme essence.

3. Simplicité et rapidité des manipulations, permettant des dosages en séries.

Essais de contrôle de l'appareil. — Trois dosages effectués sur un même lot de racine fraîche réparti en trois parts de 100 g ont donné les volumes : 0,145 cm³, 0,155 cm³, 0,152 cm³. La première valeur est plus faible parce que l'appareil n'est pas « saturé » d'essence; d'autres essais du même genre ont donné des écarts variant entre 2 et 5 %.

163 mg d'essence obtenue dans le même appareil, lors d'autres opérations, pesée dans un petit godet et mise dans le ballon avec 200 g d'eau distillée, chauffés à ébullition pendant une heure, donnent 0,150 cm³ d'essence dans le tube gradué, ce qui correspond à 138 mg; l'eau aromatique que contient le ballon, saturée par NaCl, puis extraite par 2 fois 25 cm³ d'éther de pétrole, donne, par distillation et évaporation de l'éther de pétrole, 10 à 20 mg

d'essence à odeur cétonique rappelant celle de l'absinthe ou des pousses fraîches de tomate; cette essence est très volatile; une partie a passé avec l'éther de pétrole pendant la distillation (on perçoit nettement son odeur dans l'éther de pétrole récupéré).

Pour supprimer cette cause d'erreur due à la solubilité de l'essence dans l'eau, je remplace les 200 g d'eau distillée par 200 g d'eau aromatique provenant d'une opération précédente, j'ajoute 282 mg de la même essence que ci-dessus, chauffe pendant une heure et obtiens 0,277 cm³ (255 mg) d'essence, ce qui correspond à un rendement de 90 % environ.

103 mg de la même essence, traités de même, donnent 0,090 cm³ (83 mg), donc un rendement approximatif de 80 %.

Les différences sont du même ordre de grandeur quand on travaille avec la racine fraîche au lieu de l'essence isolée : un même lot de racine fraîche est réparti en 4 parts homogènes de 100 g. Je chauffe la première avec 150 g d'eau bouillante pendant une heure dans l'appareil et mesure 0,088 cm³ d'essence. Sans vider l'essence du tube gradué, je décante l'eau du ballon, sors les racines, chauffe à nouveau l'eau décantée (150 g) et y mets la deuxième part de racine fraîche; après une heure de chauffage, je lis 0,196 cm³ d'essence; la deuxième part a donc donné 0,108 cm³ d'essence. J'obtiens de même avec la troisième part un total de 0,306 cm³ d'essence (3^e part = 0,110 cm³) et avec la 4^e part un total de 0,418 cm³ d'essence (4^e part = 0,112 cm³).

Séparation de l'essence et des acides volatils. — 6,6 cm³ d'eau aromatique se trouvant sous l'essence, additionnée de 1 goutte de solution de phénolphthaléine, sont neutralisés par 2,50 cm³ Ba(OH)₂ n/10; cette eau contient donc 3,85 % d'acides volatils calculés en acide isovalérianique (p. m. 102).

378 mg de l'essence qui surnageait cette eau aromatique, dissous dans 5 cm³ d'alcool contenant une goutte de phénolphthaléine, sont neutralisés par 0,35 cm³ KOH alcoolique n/10, ce qui correspond à 0,94 % d'acide isovalérianique libre dans l'essence.

D'après ces deux valeurs, le coefficient de partage de l'acide isovalérianique entre l'eau aromatique et l'essence est de 3,86/0,94 = 4,1.

Ces essais de contrôle renseignent sur le fonctionnement de l'appareil et les propriétés de l'essence isolée : l'eau aromatique qui se trouve dans le ballon à la fin d'un dosage contient 0,01 à 0,02 % d'essence isolable par l'éther de pétrole après saturation par NaCl et neutralisation des acides libres; en outre l'éther de pétrole récupéré par distillation à température inférieure à 45°, a une odeur caractéristique rappelant celle de la racine fraîche de Valériane et due à une ou deux substances très volatiles que je n'ai pas étudiées.

L'essence séparée dans l'appareil contient moins de 1 % d'acides libres calculés en acide valérianique.

Stabilisation. — Désirant connaître la teneur en essence de la racine fraîche, je me suis efforcé d'éliminer toute action des enzymes dont le rôle dans la formation de l'essence n'est d'ailleurs pas connu; l'essence obtenue et mesurée est celle que contient la racine vivante, ou au moins celle qui est libérée des tissus vivants par la seule vapeur d'eau à 100°, indépendamment de toute réaction fermentaire contribuant à la désagrégation du complexe cellulaire et à la mort des tissus.

Dans un ballon de 500 cm³, je fais bouillir 150 ou 250 g d'eau distillée; je retire du feu et introduis rapidement 100 g de racine fraîche entière, lavée et essuyée; la vapeur d'eau qui tend à s'échapper du ballon se condense sur les racines qui garnissent le col pendant tout le remplissage; les pertes en essence sont pratiquement nulles; j'adapte immédiatement le ballon au dispositif prêt à distiller l'essence, réfrigérant ou appareil pour le dosage volumétrique, et je porte à l'ébullition le plus rapidement possible; le contenu du ballon ne descend pas à une température inférieure à 70°, pendant le remplissage qui dure moins d'une minute.

Essais de dosage gravimétrique. — Dans l'appareillage prescrit par D. A. B. 6, je fais bouillir 250 g d'eau distillée, y introduis comme ci-dessus 100 g de racine fraîche et distille 200 cm³ que je reçois dans une ampoule à décanter; je neutralise par la soude jusqu'au début de coloration rose de la phénolphthaléine, dissous 60 g de NaCl et agite avec 40 cm³, puis 3 fois 20 cm³ d'éther de pétrole qui a rincé le réfrigérant. Les éthers de pétrole réunis dans un ballon taré avec un fragment de porcelaine poreuse sont distillés au bain-marie à 50° jusqu'au volume de 5 cm³, puis évaporés selon MANN (203) dans un courant d'air sec, que j'interromps toutes les cinq minutes pour peser le ballon bouché.

La perte de poids d'une pesée à l'autre diminue d'abord fortement, mais elle est encore, pour chaque durée de 5 minutes, de 5 à 10 mg pour un poids d'essence de 150 mg environ; en outre l'éther de pétrole récupéré par distillation a une odeur nette rappelant celle de la racine fraîche.

En remplaçant dans les mêmes opérations l'éther de pétrole par l'éther éthylique, la perte de poids est aussi forte, alors que toute odeur d'éther est imperceptible.

Dosage volumétrique. — L'appareil du type CLEVINGER (74) avec lequel j'ai dosé l'essence correspond au schéma de l'appareil modifié par WASICKY, dans HAGER (140). Entièrement en verre, il comprend un ballon de 500 cm³, à col rodé, que je chauffe sur cône amianté de Babo avec un bec Bunsen, un tube de 10 mm de diamètre intérieur conduisant les vapeurs au bas d'un réfrigérant

à boule vertical, relié à l'appareil par un rodage, une ampoule pour la séparation de l'essence et de l'eau aromatique, directement sous le réfrigérant, un tube gradué en $0,02 \text{ cm}^3$, long de 20 cm, qui permet de lire aisément le volume de l'essence à $0,01 \text{ cm}^3$ près, et d'apprécier la 3^e décimale, un robinet de vidange et un tube pour le retour de l'eau aromatique au tube surmontant le ballon, à une hauteur qui maintient le niveau de séparation de l'essence dans l'ampoule à sa partie la plus large. Pour effectuer une mesure, je remplis le tube gradué et l'ampoule de séparation en y versant 15 cm^3 d'eau distillée, jusqu'à ce qu'elle coule par le tube de retour. Dans le ballon de 500 cm^3 je chauffe à ébullition 150 g d'eau distillée, introduis rapidement 100 g de racine fraîche, selon la description sous « stabilisation », j'adapte le ballon à l'appareil et maintiens à ébullition pendant une heure : après avoir laissé l'appareil se refroidir pendant une heure, je fais descendre l'essence dans le tube gradué en prélevant de l'eau aromatique par le robinet de vidange et lis le volume de l'essence après deux heures de repos. En multipliant le volume par la densité moyenne de l'essence de racine fraîche de Valériane 0,92, j'obtiens le poids de l'essence fournie par 100 g de racine fraîche.

Résultats. — Les teneurs en essence transcrites dans le tableau général (colonne H) et portées en ordonnées pour construire la courbe H de variation saisonnière sont, exprimées en g d'essence par kg de racine fraîche, celles que les mesures volumétriques ont fournies, calculées pour une densité moyenne d'essence de 0,92; je n'ai pas introduit une correction que les essais de contrôle permettraient de calculer; ces chiffres ont ainsi, pensons-nous, une valeur documentaire plus grande. Si l'on désire des teneurs en essence qui se rapprochent davantage de la véritable teneur en essence de la racine fraîche, on peut ajouter 0,2 à 0,25 aux valeurs du tableau, ce qui correspond aux pertes par volatilisation, et 0,2 à 0,3 correspondant à l'essence qui reste dissoute dans l'eau.

L'essence mesurée ainsi ne contient pas tous les principes volatils et odorants de la racine fraîche; j'admets néanmoins que mes résultats ont une valeur relative intéressante.

D'après ces mesures, la racine fraîche de Valériane contient de 0,5 à 2,2 g d'essence par kg; la variation de cette teneur en essence est représentée par la courbe H; cette courbe n'est guère semblable à elle-même d'une année à l'autre; les seuls caractères qui se retrouvent dans les trois années étudiées sont un maximum à la fin de l'hiver (février-mars) et un minimum à la fin du printemps (mai-juin); en été et en automne, les variations sont de grande amplitude; je tenterai de les mettre en rapport avec les conditions météorolo-

giques. Pour schématiser la variation au cours d'une année, on peut se servir de la surface hâchée sur laquelle tous les points mesurés viennent s'inscrire; on y retrouve le maximum de février-mars et le minimum de mai-juin.

Rapportée par le calcul à la matière sèche, la teneur en essence prend des valeurs M qui varient entre 2,18 et 11,2 g par kg de racine sèche. La courbe M qui représente cette variation a une forme semblable à la courbe H de l'essence dans la racine fraîche; elle s'inscrit aussi sur une aire hâchée dont la forme met en évidence un maximum en février-mars et un minimum en mai-juin.

Le maximum de la fin de l'hiver coïncide avec le début de la végétation, le minimum de la fin du printemps, avec l'époque où les réserves épuisées sont remplacées par les produits de l'assimilation des feuilles vertes; les variations de l'essence, représentées par les courbes H et M, suivent approximativement, avec un léger retard, les variations des extraits aqueux et alcooliques, représentées par les courbes F, G, K et L; j'en déduis que l'essence se forme en même temps que les réserves et qu'elle disparaît peu après elles, utilisée ou éliminée sous une forme que je ne saurais préciser.

Si on considère l'essence comme le principe actif intéressant dans la drogue — ce que font la plupart des auteurs allemands — ces résultats indiquent qu'il faudrait récolter en février-mars, pour avoir une drogue aussi riche que possible en essence; la récolte en novembre-décembre, préconisée plus haut, apparaît presque aussi avantageuse, d'après les graphiques.

CHAPITRE X : Acides volatils libres et combinés.

Je distingue les acides volatils «libres» obtenus directement par entraînement à la vapeur de la racine fraîche stabilisée, et les acides volatils «combinés» que j'obtiens par entraînement à la vapeur en milieu acide, après hydrolyse alcaline du même lot de racine fraîche.

Acides volatils «libres». — J'introduis rapidement 100 g de racine fraîche entière dans un ballon contenant 200 g d'eau bouillante, adapte un réfrigérant à reflux et chauffe à faible ébullition pendant 20 minutes («stabilisation»). Après refroidissement, je hâche les racines, remets le tout dans le ballon, entraîne par un courant de vapeur d'eau et recueille une première tranche A^I de distillat de 500 cm³, puis une seconde tranche A^{II} de 250 cm³. Ce qui distille ensuite ne contient que de faibles quantités d'acides volatils que je néglige.

Acides volatils « combinés ». — J'ajoute dans le ballon, qui contient les racines hâchées épuisées par la vapeur d'eau, 4 g de Natrium carbonicum siccatum Ph. H. V; je plonge le ballon pendant une heure dans un bain-marie bouillant, puis laisse refroidir, acidifie par 6 g d'acide tartrique et entraîne à la vapeur 500 cm³ = B^I, puis 250 cm³ = B^{II}.

Ces divers distillats me permettent de déterminer par dosage de parties aliquotes, l'ensemble des acides volatils, soit « libres » soit « combinés ».

Par hydrolyse alcaline, puis acide de 100 g de racine fraîche hâchée, j'obtiens, en procédant comme pour les acides « combinés », des quantités d'acides volatils totaux égales chaque fois à la somme des acides volatils « libres » et « combinés », avec des écarts inférieurs à 10 %.

J'ai préféré l'acide tartrique à l'acide phosphorique employé par KATZ (171), GRIMME (130) et IHBE (160), car FINCKE (100) a montré que, dans des conditions semblables, les sucres sont faiblement décomposés avec formation d'acides volatils, dont l'acide formique (voir aussi CONRAD et GUTZEIT, 79). L'acide tartrique, moins fort, est capable toutefois de déplacer entièrement les acides volatils à chaud; la formation d'acides volatils selon FINCKE est alors négligeable.

Au cours de mes premiers essais, j'ai constaté que, lors de la titration par la baryte décimale en présence de phénolphtaléine, le virage n'est pas net; j'attribue ce défaut à la présence d'acide carbonique dans les distillats contenant les acides « combinés ». Pour l'éliminer, je fais bouillir à reflux pendant quelques minutes le liquide à titrer, refroidis le ballon dans l'eau courante et rince le réfrigérant; le virage est alors net et les valeurs obtenues dans des essais de contrôle correspondent aux valeurs théoriques.

Les résultats de mes dosages des acides volatils « libres », « combinés » et totaux retirés de la racine fraîche de Valériane aux divers mois de l'année sont rassemblés dans le tableau général; les valeurs inscrites sont le plus souvent des moyennes de plusieurs mesures; elles sont exprimées en milli-équivalents d'acides volatils pour 100 g de racine fraîche.

Portées en ordonnées sur un graphique où les mois sont en abscisses, ces valeurs donnent trois courbes N, O et P dont l'allure est semblable.

Les acides volatils « libres » représentent approximativement le tiers des acides volatils totaux, les acides « combinés » environ les deux tiers. Ces rapports ne sont constants qu'à 25 % près.

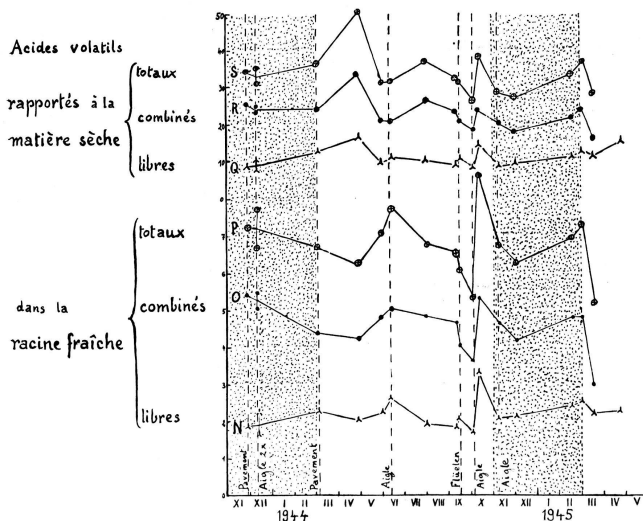
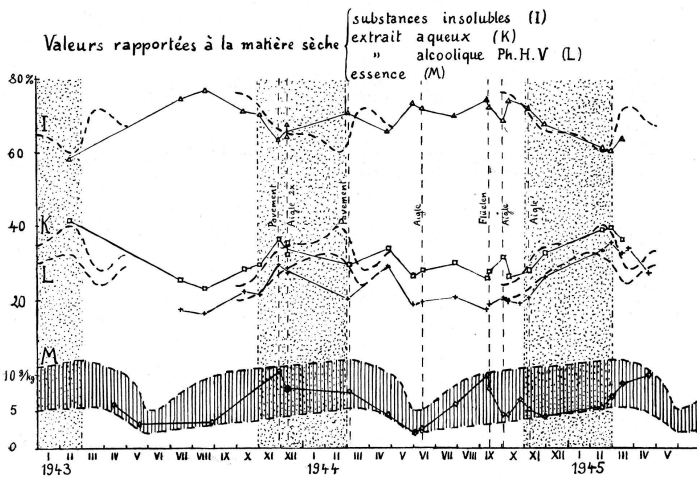
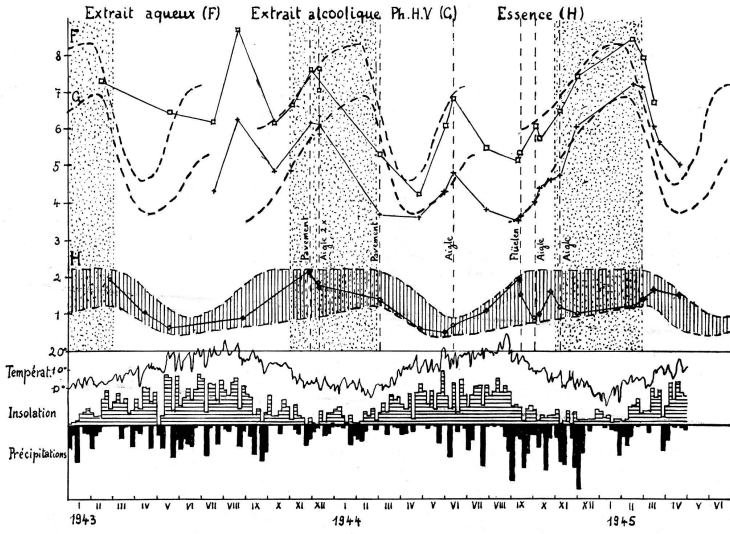
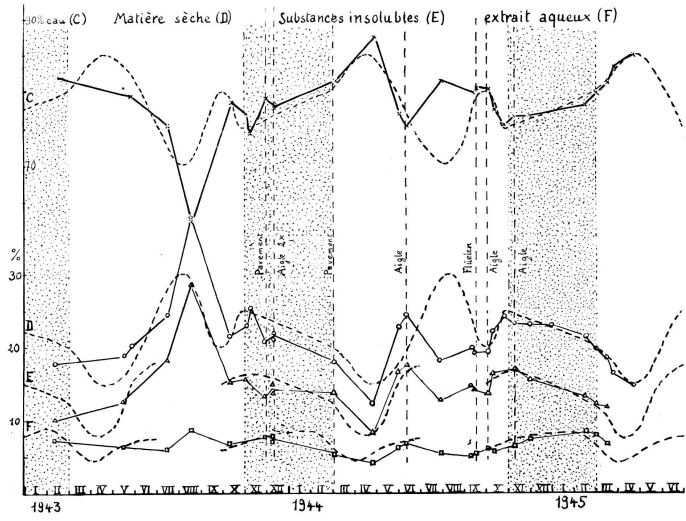
Mes mesures, qui ne portent guère ici que sur une année, ne permettent pas de dégager l'allure générale d'une courbe qui représenterait schématiquement la variation des acides volatils avec la saison. En rapprochant les trois courbes N, O et P de la courbe H de l'essence, je constate que les acides volatils diminuent en général quand l'essence augmente dans la racine fraîche et vice-versa; une telle relation n'apparaît pas entre les valeurs Q, R et S des acides volatils rapportés à la matière sèche et les valeurs M qui concernent l'essence ($M = H/D$; $Q = N/D$; $R = O/D$; $S = Q + R$).

Le rapport constaté entre les teneurs de la racine fraîche en acides volatils (N, O et P) et en essence (H) n'est que qualitatif; il ne semble pas justifier la relation quantitative simple que divers auteurs ont tenté d'établir entre les teneurs en acides volatils et en essence de la racine sèche.

Nous verrons dans un autre chapitre s'il est possible d'expliquer les variations des acides volatils par celles des conditions météorologiques.

Remarques. — Les acides volatils «libres» le sont-ils véritablement dans la plante vivante? Quelques observations me permettent de le nier. La réaction du suc cellulaire vivant est beaucoup moins acide que celle d'une solution aqueuse de ces acides purs; les distillats ont un pH compris entre 3,5 et 4,0, tandis qu'en triturant rapidement de la racine fraîche dans peu d'eau, je mesure un pH de 5,8 à 6,0. Les acides «libres» sont donc soit partiellement neutralisés par les bases minérales ou organiques de la plante, soit à l'état d'esters peu stables. Après le traitement à l'eau bouillante, le liquide où baignent les racines et la pâte fluide obtenue après le broyage des racines ont un pH de 4,7 à 4,8; l'acidité de cette pâte n'est pas due exclusivement aux acides volatils, car je neutralise cette acidité par 30 cm³ environ de Ba(OH)₂ n/10 pour 100 g de racine fraîche, tandis que les acides volatils «libres» de 100 g de la même racine sont neutralisés par 20 cm³ environ de la même liqueur alcaline. La racine hâchée, épuisée par le courant de vapeur d'eau, a un pH de 4,8 à 4,9; pour neutraliser cette acidité, il faut 10 à 12 cm³ de baryte décimormale.

Les acides volatils «libres» que je dose sont en réalité ceux qui sont libérés dans la racine par l'action hydrolysante de l'eau bouillante pendant deux heures environ que dure leur extraction.



De la racine fraîche, hâchée et laissée à macérer dans deux fois son poids d'eau à la température ordinaire, augmente progressivement d'acidité; j'en ai mesuré le pH au moyen de papiers indicateurs Lyphan :

Immédiatement	pH =	5,8 à 6,0
Après 1 heure		5,8
» 5 heures		5,6 à 5,7
» 20 »		5,2
» 2 jours		4,8 à 4,9
» 3 »		4,8

Puis l'acidité n'augmente plus sensiblement; elle est d'ailleurs pratiquement égale à celle du liquide qui baigne les racines entières «stabilisées» par l'eau bouillante pendant 20 minutes.

D'autre part, j'ai titré les acides (volatils et fixes) solubles dans la macération aqueuse de racine fraîche hâchée, à différentes dates de l'hiver et du printemps; les résultats sont exprimés en $\text{cm}^3 \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ n}/10$ par g de racine fraîche :

Date	Après 1 h.	2 h.	6 h.	12 h.	1 jour	3 jours	10 jours
1-12-44	0,20	0,30	—	0,35	0,50	0,75	0,75
1- 3-45	0,20	—	0,35	0,45	0,65	0,70	0,75
15- 3-45	0,15	—	—	—	0,50	0,80	0,90
22- 3-45	0,20	—	—	0,30	0,70	0,85	0,85
21- 4-45	0,20	—	—	0,35	0,50	0,60	0,65

J'attribue cette libération progressive d'acides à l'activité de ferments de la racine fraîche; il semble, à comparer les valeurs ci-dessus, que l'activité de ces ferments ne varie guère de la période du repos hivernal à celle où la végétation est devenue active (apparition des premières feuilles vertes en avril).

Comparée à l'action hydrolysante de l'eau bouillante pendant la stabilisation, l'action de ces ferments est la plus forte : dans la macération aqueuse, 100 g de racine fraîche libèrent en 10 jours en moyenne 8,0 milliéquivalents d'acides dont 2,3 milliéquivalents d'acides volatils, alors que la même quantité de racine stabilisée contient 3,0 milliéquivalents d'acides libres, dont 2,0 sont volatils; par hydrolyse alcaline, 100 g de racine fraîche donnent en moyenne 7 milliéquivalents d'acides volatils totaux. Les ferments ne libèrent donc guère plus d'acides volatils que l'eau bouillante; ils libèrent surtout des acides non volatils. Si les acides volatils sont dans la plante vivante à l'état de sels, les ferments libèrent des acides non volatils qui déplacent les acides volatils; l'odeur

forte et caractéristique de la Valériane apparaît alors, due à l'acide isovalérianique libre. Si les acides volatils «libres» sont à l'état d'esters peu stables, ils peuvent être libérés soit par action fermentaire directe, une estérase scindant ces esters, soit par simple hydrolyse dans le milieu acide qui résulte de l'action de ferments ne libérant que d'autres acides forts, comme dans le premier cas. Enfin on pourrait supposer que l'acide isovalérianique est le résultat non d'une hydrolyse, mais d'une oxydation fermentaire. Je pense pouvoir éliminer cette dernière hypothèse en m'appuyant sur les faits suivants : un même lot de racine fraîche est divisé en deux parts égales que je hâche rapidement; l'une des parts est mise immédiatement dans un ballon avec de l'eau où barbote un courant d'azote; la racine hâchée macère ainsi dans l'eau en absence d'oxygène; l'autre part est mise dans une quantité égale d'eau où barbote un courant d'air; au bout de deux jours, les deux macérations ont le même pH et sont neutralisées par des quantités égales d'alcali; l'oxygène de l'air n'a donc pas favorisé la formation des acides. Nous verrons dans un autre chapitre que de l'acide isovalérianique prend naissance par oxydation de l'essence, sans l'intervention de ferments.

Ces augmentations des acides libres confirment l'opinion de WASICKY (325), qui considère les acides volatils libres comme des produits de décomposition, leur dosage ne pouvant que renseigner sur l'âge et le degré d'altération de la drogue.

Les résultats des dosages d'acides libres dans la racine fraîche effectués par BÜHRER et rapportés par TSCHIRCH (309) peuvent, à mon avis, être interprétés comme dus à l'action plus ou moins prolongée des ferments : les racines récoltées en Suisse ont donné des extraits à l'alcool dilué dont les acides ont été neutralisés par 1,4 et 1,6 cm³ NaOH n/10 par g de racine fraîche, tandis que des racines provenant d'Alsace ont donné des extraits neutralisés par 3,7 cm³, simplement parce que le voyage plus long a permis aux ferments d'agir plus longtemps, et non à cause de la nature du terrain, comme semble le supposer TSCHIRCH.

A propos de mes propres dosages d'acides volatils «libres», on peut se demander si les variations constatées d'un mois à l'autre correspondent dans la racine fraîche à autre chose que :

1. au temps qui sépare la récolte et le traitement des racines et qui n'est pas toujours le même;

2. à la température ambiante, variable d'un mois à l'autre et plus ou moins favorable à l'activité des ferments;

3. à l'activité des enzymes, qui serait variable avec la saison;

4. à l'état de stabilité plus ou moins grande des combinaisons où sont fixés les acides volatils et à l'état biologique de la plante au moment de la récolte, états variables avec la saison, les conditions météorologiques et l'heure du jour. Quelques expériences me permettent d'éliminer trois de ces possibilités :

1. De la racine fraîche d'un même lot, traitée moins d'une heure après l'arrachage, donne autant d'acides volatils «libres» qu'après 24 heures.

Le 29-11-43, j'arrache, lave, essuie et pèse 200 g de racine, la partage en deux parts homogènes de 100 g dont l'une est traitée immédiatement, l'autre laissée pendant 24 heures sous un linge humide en vase clos à la température du laboratoire (15°). Les distillats sont neutralisés par 18,5 et 18,7 cm³ Ba(OH)₂ n/10; la différence, de l'ordre de 1%, est pratiquement négligeable.

2. J'admets a priori que des températures plus basses que celles de mon expérience n'auront pas une influence plus grande sur la formation des acides «libres».

3. Les expériences de la p. 389 montrent que la vitesse des processus fermentaires dans la racine fraîche ne varie guère d'une saison à l'autre.

Pour la pratique, je conclus que, si l'on en juge d'après la quantité d'acides «libres» reconnue comme critère déterminant, le pharmacien dispose de 24 heures au moins entre l'arrachage de la racine et sa cuisson dans l'alcool pour la stabiliser et en préparer la teinture Ph. H. V.

CHAPITRE XI : Indices de la teinture Ph. H. V.

Dans quelle mesure les variations étudiées dans les chapitres précédents se retrouvent-elles dans la teinture stabilisée de racine fraîche ? Pour le savoir, j'ai déterminé pour chacune des teintures préparées aux divers mois de l'année l'indice d'acidité, l'indice d'ester et le résidu sec. L'examen organoleptique n'a pas révélé des différences de teinte suffisantes pour justifier des mesures colorimétriques; quelques essais préliminaires de mesures néphélométriques, après addition d'eau à la teinture, n'ont pas été encourageants; j'ai aussi pensé à des mesures fluorimétriques, mais là encore,

il s'agit d'un vaste domaine où je n'ai pas pénétré, vu la complexité du problème révélée par des essais préliminaires.

Indice d'acidité. — La Ph. H. V en prescrit la mesure : 5 g de teinture dilués à 100 cm³ avec de l'eau, doivent être neutralisés par 0,7 à 0,9 cm³ de soude caustique n/10 (phénolphtaléine); je procède suivant cette prescription; le virage est délicat à saisir avec exactitude, mais la pratique permet d'y parvenir; j'ai vérifié plusieurs mesures en répétant le dosage avec une méthode potentiométrique. Je réalise une pile à concentration en ions H⁺, constituée par deux électrodes à la quinhydrone : dans un godet je verse une solution tampon de pH = 8 (acide borique + borate + KCl, par exemple); dans un autre godet plus grand, je verse 5 g de teinture diluée à titrer; dans les deux godets j'ajoute de la quinhydrone en excès (quelques cg); les godets sont reliés entre eux par un pont de solution saturée de KCl; dans chacun des deux liquides trempe une lame de Pt, l'une reliée au pôle +, l'autre au pôle — d'un appareil électrique de zéro (microampèremètre, électromètre capillaire ou galvanomètre).

Dans le godet qui contient la teinture à titrer, je laisse couler goutte à goutte d'une burette graduée, une solution d'alcali décimale et remue continuellement; quand l'appareil électrique ne réagit plus, le potentiel aux bornes de la pile est nul, le pH des solutions contenues dans les deux godets est égal à 8; je note la quantité d'alcali employée; elle est égale, à 5 % près, à celle du dosage avec la phénolphtaléine.

Les résultats sont rassemblés dans la colonne T du tableau général, exprimés en mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser (pH 8) 1 g de teinture; cette notation, conforme aux prescriptions générales de la Ph. H. V, est préférable à celle que propose W. UNGER (317), qui appelle indice d'acidité d'une teinture le nombre de mg de KOH neutralisant 10 g de teinture.

Les valeurs mesurées oscillent entre 0,78 et 1,29, avec une moyenne de 1,01; la teinture du 2-3-44 avait une acidité exceptionnelle de 1,96 que j'attribue à un accident de laboratoire, d'ailleurs indéterminé; je n'en tiens pas compte; à part les deux autres valeurs extrêmes du 22-3-45 = 0,78 et du 21-4-45 = 1,29, l'indice d'acidité de la teinture ne varie qu'entre 0,90 et 1,12; comme les trois valeurs extrêmes correspondent à des drogues récoltées en mars et avril, je conclus que la racine fraîche de Valériane récoltée pendant la période de repos de la plante (novembre à février) donne une teinture stabilisée dont l'indice d'acidité est égal à $1,00 \pm 0,12$. A part les trois écarts constatés au printemps, la variation saisonnière est pratiquement nulle. Il ne semble

pas exister de relation entre les acides volatils «libres» N de la racine fraîche et l'indice d'acidité T de la teinture.

Indice d'ester. — Pour le déterminer, je pèse 5 g de teinture, ajoute 10 cm³ de solution de baryte décimale et fais cuire à reflux pendant 30 minutes; après refroidissement, j'acidifie par 10 cm³ d'acide sulfurique décimale pour précipiter Ba⁺⁺ et libérer les acides organiques totaux, que je titre par la méthode potentiométrique exposée ci-dessus. La quantité d'alcali employée, diminuée de celle qui neutralise les acides libres (voir indice d'acidité), permet de calculer l'indice d'ester de la teinture, que j'exprime selon la Ph. H. V en mg de KOH nécessaire pour neutraliser (pH 8) les acides combinés de 1 g de teinture.

Des essais préliminaires ont révélé que si je cuis pendant une heure, au lieu d'une demi-heure, la quantité d'acides libérés n'est pas plus forte. J'ai obtenu des résultats plus constants avec la baryte qu'avec la potasse alcoolique, par ailleurs moins agréable.

Les résultats rassemblés dans la colonne U du tableau général oscillent entre 3,92 et 5,32; les deux valeurs inférieures à 4,3 correspondent, l'une à la teinture du 2-3-44 que je considère comme suspecte, l'autre à une teinture récoltée en été (11-9-44). Les teintures récoltées entre novembre et février ont en moyenne un indice d'ester de 4,72; les variations autour de cette moyenne sont au maximum de $\pm 0,6$ (13 %), donc faibles.

Il n'est possible de dégager aucun rapport entre l'indice d'ester U et la teneur en essence H ou les teneurs en extraits F et G.

Résidu sec. — Il a été déterminé suivant la méthode de la Ph. H. V, comme je l'ai exposé au chapitre VIII. Les résultats se trouvent dans la colonne V du tableau général. Ils varient à peu près comme la teneur de la drogue fraîche en extrait alcoolique Ph. H. V (colonne et courbe G du chapitre VIII). La Ph. H. V exige pour la teinture une teneur en résidu sec comprise entre 1,8 et 2,6 %. Parmi mes teintures, toutes celles qui ont moins de 2,6 % de résidu sec correspondent à des drogues récoltées de mars à octobre; celles que j'ai préparées de novembre à février ont toutes un résidu sec supérieur à 2,6 %; la moyenne pour ces dernières s'élève à 3,2 %. D'après ces résultats les normes fixées par la Ph. H. V sont nettement trop basses; je propose de les remplacer par 2,5 à 4 %.

Teneur en alcool. — La Ph. H. V prescrit pour la teinture de Valériane une teneur en alcool de 54 à 60 vol. %, ou 46,3 à

52,15 % en poids. Pour autant qu'on prépare la teinture avec de l'alcool conforme aux prescriptions de la Ph. H. V (95 vol. % = 92,5 % en poids), sa teneur en alcool A % en poids ne dépend que de la teneur en eau C % de la drogue fraîche utilisée et de la teneur en résidu sec V % de la teinture :

$$A = \frac{92,5}{100 + C + \frac{V(100 + C)}{100 - V}} = \frac{92,5(100 - V)}{100(100 + C)}$$

Or, j'ai admis que le résidu sec V de la teinture peut varier de 2,5 à 4 %; la teneur en eau C de la drogue récoltée de novembre à février peut varier, d'après les déterminations du chapitre VI, entre 74,4 et 82,5 %. Remplaçons V et C par ces valeurs dans la formule ci-dessus, nous obtenons : $A_{\min.} = 48,6$ et $A_{\max.} = 51,6$ % en poids. Ces valeurs sont dans les limites fixées par la Ph. H. V qui laisse une marge de 5,85 % en poids, alors que je prévois une variation possible de 3 % seulement.

CHAPITRE XII : Influence des conditions météorologiques sur les indices de la racine fraîche.

Si nous comparons, sur les courbes de variation des indices et caractéristiques de la racine fraîche, les segments qui vont du printemps 1943 au printemps 1944 et les segments correspondants du printemps 1944 au printemps 1945, nous constatons des différences parfois très marquées; les points déterminés par mes mesures s'écartent plus ou moins de la courbe idéale par laquelle j'ai schématisé la variation saisonnière; en été surtout, les écarts sont si grands que j'ai plusieurs fois renoncé à établir une courbe idéale pour cette saison.

J'attribue ces différences de variation aux conditions météorologiques différentes d'une année à l'autre. Aussi ai-je cherché si des relations simples peuvent être établies entre les conditions météorologiques et les valeurs que j'ai mesurées.

Dans les archives de la station météorologique du Champ de l'Air à Lausanne, j'ai relevé : 1. la température journalière moyenne calculée en divisant par 4 la somme des températures enregistrées à 7¹/₂, 13¹/₂, 21¹/₂ h., cette dernière étant comptée à double; 2. la quantité d'eau tombée chaque jour (en mm d'eau); 3. la durée d'insolation (nombre d'heures).

A l'aide de ces données, j'ai établi la courbe de la tem-

pérature journalière moyenne, et, en calculant la moyenne mensuelle, une courbe de température moyenne mensuelle.

J'ai groupé les précipitations et l'insolation en 6 périodes de 5 jours pour chaque mois; les surfaces qui les figurent sont, pour chaque période de 5 jours, proportionnelles à la quantité d'eau tombée et à la durée de l'insolation.

La représentation schématique obtenue indique clairement les différences d'une année à l'autre.

Rapprochons-la de la courbe D (matière sèche): nous voyons que le maximum du 19-8-43 correspond à la fin d'une période très chaude, assez sèche et très ensoleillée; le minimum du 11-10-43 vient après un mois moins chaud, très arrosé, peu ensoleillé; le mois d'octobre 1943, très sec, doux, bien ensoleillé explique le maximum du 2-11-43, tandis que le minimum du début de décembre 1943 suit une quinzaine froide, très arrosée, presque sans soleil. En 1944, nous avons un maximum en juin, après des mois d'avril et mai doux, très secs et très ensoleillés; le minimum du 28-7-44 tombe après d'abondantes pluies que nous retrouvons en septembre; je suppose qu'une récolte faite le 20-8-44 aurait fourni une drogue à plus de 25 % de matière sèche. En octobre et novembre, malgré une température moyenne inférieure à 6°, des pluies abondantes et peu de soleil, la plante reconstitue des réserves dans sa racine et nous retrouvons un maximum.

Les courbes E des matières insolubles dans l'eau, F et G des extraits aqueux et alcoolique, ont des formes semblables à celles de la matière sèche D; le même commentaire leur est applicable.

La courbe H de l'essence, bien qu'incomplète, apparaît très différente dans les hivers 1943-44 et 1944-45; les valeurs plus fortes de novembre et décembre 1943 suivent un automne sec, tandis qu'en 1944, le maximum du 11-9, expliqué par le mois d'août très chaud, très sec et très ensoleillé, est suivi de segments plus bas pendant un automne très pluvieux; le détail de la courbe est d'ailleurs difficile à expliquer.