

de chaux par un équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétone*.

L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques en détermine souvent la décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau ; il arrive quelquefois que l'acide sulfurique se combine avec l'acide organique pour former un acide double.

Les acides organiques distillés avec de l'acide phosphorique sont, dans quelques cas, déshydratés et convertis en carbures d'hydrogène.

Mode de production des acides organiques. — Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxydation, tels que les acides azotique, chromique, plombique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore aqueux, le permanganate de potasse, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides qui s'éloignent ordinairement des corps organiques que l'on a soumis à leur action ; c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxydation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxydations très-faibles, on doit employer l'acide plombique ou l'acide azotique étendu d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxydation peu énergique, qui produit des acides présentant, en général, des relations simples de composition avec les corps qui les ont engendrés. Ainsi, l'hydrate de potasse oxyde un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone ; il forme les acides benzoïque, cinnamique, valérique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxydation, soit par dédoublement ; c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence des alcalis.

L'oxygène, en présence du noir de platine, peut oxyder les alcools et produire un certain nombre d'acides organiques : c'est sous cette influence que se forment les acides acétique, formique, valérique, etc.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organiques : les acides acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique, se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la

chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se produit dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être engendrés par des méthodes fort différentes les unes des autres : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; 2° en faisant agir l'ammoniaque sur certains corps organiques, ou bien en décomposant des sels ammoniacaux ; 3° par l'action de la potasse sur certaines matières neutres azotées, etc.

Les acides azotés produits par ces méthodes diffèrent entre eux par leurs propriétés générales : les acides obtenus au moyen de l'acide azotique sont souvent jaunes ; ils forment avec les bases des sels qui détonent ou qui fusent lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, et qui se rapprochent, sous ce rapport, des azotates ; lorsqu'on chauffe leurs sels avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ils dégagent des vapeurs nitreuses.

(*) CLASSIFICATION DES ACIDES ORGANIQUES.

La plupart des acides organiques connus peuvent être répartis en plusieurs séries dont chacune (excepté la dernière) renferme des acides *homologues*, c'est-à-dire des acides dont les formules diffèrent seulement par un certain nombre de fois C^2H^2 .

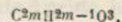
Première série.

La première série comprend les acides volatils qui résultent de l'oxydation des différents alcools. La formule générale de ces composés peut s'écrire ainsi :

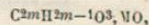


m étant un nombre quelconque.

La formule précédente représente l'acide hydraté ; l'acide anhydre serait :



Le sel neutre serait représenté par :



MO étant l'équivalent d'une base quelconque.

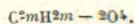
Voici la liste des acides de la première série actuellement connus :

Acide formique hydraté.....	C ² H ² O ⁴ ;
— acétique.....	C ² H ⁴ O ⁴ ;
— propionique.....	C ³ H ⁶ O ⁴ ;
— butyrique.....	C ⁴ H ⁸ O ⁴ ;
— valérique.....	C ⁵ H ¹⁰ O ⁴ ;
— caproïque.....	C ⁶ H ¹² O ⁴ ;
— œnanthylrique.....	C ⁷ H ¹⁴ O ⁴ ;
— caprylique.....	C ⁸ H ¹⁶ O ⁴ ;
— pélargonique.....	C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ ;
— rutique ou caprique.....	C ²⁰ H ²⁰ O ⁴ ;
— laurique (laurostéarique).....	C ²⁴ H ²⁴ O ⁴ ;
— cocinique (coco-stéarique).....	C ²⁶ H ²⁶ O ⁴ ;
— myristique.....	C ²⁸ H ²⁸ O ⁴ ;
— bénique.....	C ³⁰ H ³⁰ O ⁴ ?
— palm. tique.....	C ³² H ³² O ⁴ ;
— margarique.....	C ³⁴ H ³⁴ O ⁴ ;
— stéarique.....	C ³⁶ H ³⁶ O ⁴ ;
— cérotique.....	C ⁵⁴ H ⁵⁴ O ⁴ ;
— mélissique.....	C ⁶⁰ H ⁶⁰ O ⁴ .

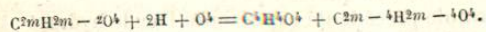
Nous ne parlerons ici que des acides formique et acétique, réservant l'étude des acides gras pour le chapitre des corps gras.

Deuxième série

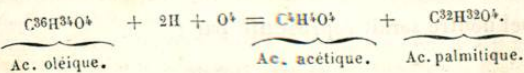
On ne connaît dans cette série qu'un petit nombre d'acides qui correspondent à certains termes de la série précédente. Les formules ne diffèrent que par 2 équivalents d'hydrogène en moins. La formule générale de l'acide hydraté est donc :



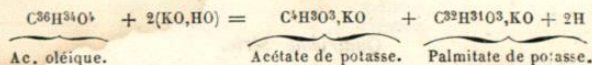
Quand on chauffe à 200° un de ces acides avec de la potasse hydratée, il se dédouble en acide acétique et en un autre acide de la première série contenant une quantité de carbone complémentaire :



Exemple :



Les deux acides ainsi formés restent unis à la potasse ; de sorte que la réaction doit s'écrire ainsi :



Voici la liste des acides les mieux connus dans cette série :

Acide acrylique hydraté.....	C ⁶ H ⁴ O ⁴ ;
— angélique.....	C ¹⁰ H ⁸ O ⁴ ;
— campholique.....	C ¹⁸ H ¹⁶ O ⁴ ;
— moringique.....	C ³⁰ H ²⁸ O ⁴ ;
— oléique.....	C ³⁶ H ³⁴ O ⁴ ;
— érucique.....	C ⁵⁴ H ⁴² O ⁴ ;

En traitant des corps gras, nous décrirons l'acide oléique.

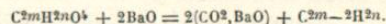
Troisième série (acides aromatiques).

Chacun de ces acides renferme 4 équivalents d'oxygène, comme dans la série précédente; mais il n'y a pas de relation simple entre le nombre d'équivalents de carbone et le nombre d'équivalents d'hydrogène qu'ils renferment. On peut les représenter par la formule :

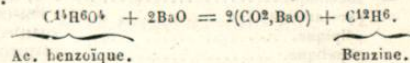


m et *n* étant des nombres quelconques.

Distillés avec de la baryte ou de la chaux en excès, ces acides se dédoublent très-nettement ; ils donnent du carbonate de baryte ou de chaux, plus un carbure d'hydrogène -



Exemple :



Dans les mêmes circonstances, les acides des séries précédentes donnent des produits beaucoup plus complexes, notamment des carbures d'hydrogène polymères.

Les acides aromatiques forment très-facilement des dérivés nitrés, dans lesquels 1 ou 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 1 ou 2 équivalents d'acide hypo-azotique AzO⁴.

Voici les noms et les formules des acides aromatiques les mieux connus :

Acide benzoïque hydraté.....	C ¹⁴ H ⁶ O ⁴ ;
— toluïque.....	C ¹⁶ H ⁸ O ⁴ ;
— cuminique.....	C ³⁰ H ¹² O ⁴ ;
— cinnamique.....	C ¹⁸ H ⁸ O ⁴ .

Quatrième série.

On connaît plusieurs acides contenant le même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène, plus 6 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire 2 de plus que les acides de la première série. Ils ont pour formule générale :

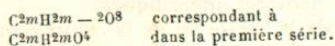


Nous ne citerons que les deux suivants :

Acide glycollique.....	$C^4H^4O^6$;
— lactique.....	$C^6H^6O^6$.

Cinquième série.

Les acides de cette série sont bibasiques ; ils contiennent tous 8 équivalents d'oxygène, plus 2 équivalents d'hydrogène de moins que les acides de la première série, pour la même quantité de carbone. Leur formule générale est donc :

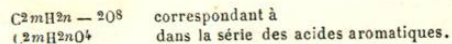


Voici la liste des principaux acides de ce groupe :

Acide oxalique hydraté (formule doublée) ..	$C^4H^2O^8$;
— succinique.....	$C^8H^6O^8$;
— pyrotartrique.....	$C^{10}H^8O^8$;
— adipique.....	$C^{12}H^{10}O^8$;
— pimélique.....	$C^{14}H^{12}O^8$;
— subérique.....	$C^{16}H^{14}O^8$;
— sébacique.....	$C^{20}H^{18}O^8$.

Sixième série.

Les acides de cette série présentent avec les acides aromatiques les mêmes relations que les acides précédents offrent avec ceux de la première série. Leur formule générale est donc :



On ne connaît encore que les deux termes suivants :

Acide phthlique.....	$C^{16}H^6O^8$;
— insolique.....	$C^{18}H^8O^8$.

Le premier correspond à l'acide toluïque $C^{16}H^8O^4$.

(M. HOFFMAN.)

Septième série.

Cette série renferme des acides fixes, caractérisés par la propriété de donner des acides pyrogénés sous l'influence de la chaleur.

La composition de ces acides est en général fort complexe et se prête à des métamorphoses nombreuses. Ils sont polybasiques ; chacun des équivalents d'eau que contient l'acide hydraté peut être remplacé par un équivalent d'eau.

Voici la liste des principaux acides de ce groupe qu'on n'a pas encore pu rattacher aux séries précédentes.

Acide malique hydraté.....	$C^8H^4O^8, 2HO$;
— tartrique.....	$C^8H^4O^{10}, 2HO$;
— citrique.....	$C^{12}H^5O^{11}, 3HO$;
— mucique.....	$C^{12}H^8O^{14}, 2HO$;
— méconique.....	$C^{14}H^6O^{11}, 3HO$;
— quinique.....	$C^{28}H^{20}O^{20}, 2HO$;
— tannique.....	$C^{84}H^{22}O^{34}$;
— morintannique.....	$C^{60}H^{28}O^{34}$;
— gallique.....	$C^{14}H^3O^7, 3HO$.

En traitant de chacun de ces acides, nous ferons connaître les dérivés pyrogénés auxquels il donne naissance.

ACIDE FORMIQUE. C^2HO^2, HO .

L'acide formique est un produit de l'organisation animale ; on peut l'obtenir artificiellement dans un grand nombre de circonstances.

Cet acide est très-oxygéné et présente une grande stabilité ; aussi est-il le résultat de l'action de presque tous les corps oxygénés sur les matières organiques.

L'acide formique a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On reconnaît qu'un acide est sécrété par ces insectes en les faisant marcher sur du papier de tournesol humide ; leurs pattes y laissent des traces rouges qui sont produites en partie par l'acide formique.

On extrait l'acide formique des fourmis par le procédé suivant : On broie les fourmis rouges, on les mêle avec 2 ou 3 parties

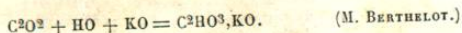
d'eau et l'on distille le mélange avec précaution. La liqueur distillée est saturée par de l'oxyde de plomb ou traitée par l'acétate de plomb tribasique. Il se produit du formiate de plomb très-peu soluble qui se précipite. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide formique.

Ce mode de préparation de l'acide formique a été abandonné depuis la découverte de l'acide formique artificiel faite, en 1824, par M. Dœbereiner. Ce chimiste a constaté que l'acide tartrique ou le sucre, soumis à l'action oxydante d'un mélange de bi-oxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau, donne naissance à un acide identique à celui des fourmis.

L'amidon, la cellulose, les gommés, l'alcool, la plupart des acides organiques, la salicine, etc., produisent également de l'acide formique quand on les soumet à l'action oxydante des acides chromique, chlorique, azotique, du permanganate de potasse, et surtout à celle d'un mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de bi-oxyde de manganèse (Dœbereiner, Liebig).

M. Guckelberger a obtenu aussi l'acide formique par l'oxydation de la caséine, de l'albumine et de la fibrine, et M. Schlieper par l'oxydation de la gélatine.

On peut obtenir d'une manière synthétique l'acide formique en mettant en présence l'eau, l'oxyde de carbone et la potasse :



L'acide formique peut dériver également de l'oxydation de l'esprit de bois : $C^2H^4O^2 + O = C^2H^2O^3 + 2HO$.

On prépare ordinairement l'acide formique en chauffant un mélange de 10 parties d'amidon, 37 de peroxyde de manganèse, 30 d'acide sulfurique et 30 d'eau. On introduit ce mélange dans une grande cornue de verre à laquelle on adapte un réfrigérant (fig. 151). On chauffe d'abord avec précaution ; il se dégage de l'acide carbonique ; la masse se boursoufle et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première réaction s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. La distillation peut alors être poussée avec rapidité. Les proportions que nous avons indiquées donnent environ 3,35 d'acide formique aqueux.

Cet acide est saturé par du carbonate de plomb. Le formiate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout, au contraire, dans l'eau bouillante et se dépose en longues aiguilles prismatiques par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi obtenir le formiate de plomb en soumettant à l'ébullition un mélange d'oxyde puce de plomb, d'acide tartrique et d'eau : ce

sel se dépose par le refroidissement des liqueurs filtrées. C'est avec le formiate de plomb qu'on prépare l'acide formique concentré. On dessèche ce sel à 120 degrés ; on l'introduit dans une

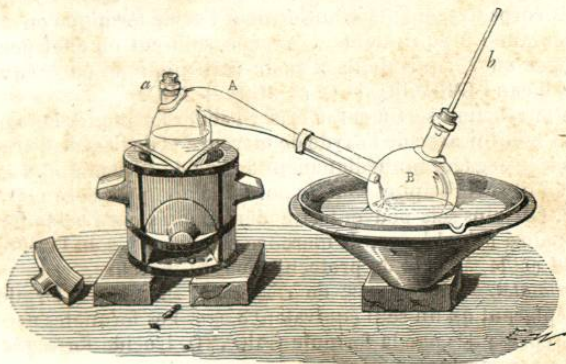
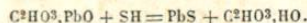


Fig. 151.

cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec ; il se produit ainsi du sulfure de plomb qui reste dans la cornue et de l'acide formique monohydraté qui se dégage :



On retire encore l'acide formique concentré du formiate de soude en distillant ce sel avec de l'acide sulfurique. On emploie, à cet effet, 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 3 parties d'eau.

On produit encore avec facilité l'acide formique en soumettant à une douce chaleur un mélange d'acide oxalique et de glycérine (M. Berthelot).

L'acide formique monohydraté est liquide à la température ordinaire ; il fume à l'air, cristallise au-dessous de zéro en belles lames micacées et entre en ébullition à 100 degrés. Sa densité est représentée par le nombre 1,235. Sa vapeur est inflammable : elle brûle avec une flamme bleue. Cet acide forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates définis. On ne le connaît pas à l'état anhydre. Les bases seules peuvent lui enlever l'équivalent d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé.

L'acide formique monohydraté est un des acides les plus corrosifs que l'on connaisse. Son action sur l'économie animale peut

être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure.

L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone : $C^2HO^3,HO + SO^3,HO = 2CO + SO^3,3HO$.

Les corps oxygénants transforment l'acide formique en acide carbonique : 2 équivalents d'oxygène suffisent en effet pour le changer en 2 équivalents d'acide carbonique et en 2 équivalents d'eau : $C^2HO^3,HO + O^2 = 2CO^2 + 2HO$.

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique. Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent être décomposés par l'acide formique ; ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure de mercure.

Formiates. — Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule C^2HO^3,MO . L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés dans l'analyse minérale ; ils réduisent, en effet, les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Les formiates chauffés avec un excès d'acide sulfurique concentré se décomposent en oxyde de carbone pur qui se dégage et en eau qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

Chauffés avec la potasse ou la soude caustique, les formiates sont décomposés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonate : $KO + HO + C^2HO^3,KO = 2(CO^2,KO) + 2H$.

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates (M. Péligot).

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniacque par une ébullition prolongée avec l'eau. Exemple : $KC^2Az + 4HO = C^2HO^3,KO + AzH^3$.

L'acide formique donne des sels acides, avec la potasse et la soude (M. Bineau).

ACIDE ACÉTIQUE. $C^2H^3O^3,HO$.

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique : il existe en abondance dans l'organisation végétale ; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés dif-

férents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et les réactions de l'acide acétique sont aussi nettes que celles des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques ; mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent que 1 équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide les proportions de l'oxygène et de l'hydrogène sont précisément celles qui constituent l'eau. On avait cru pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution ; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très-précise par Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions que l'eau.

État naturel. — L'acide acétique se rencontre dans la sève de toutes les plantes ; il y est combiné, en général, avec la potasse, la soude ou la chaux. Les acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

Fabrication. — On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Davy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Dœbereiner examina ce phénomène ; il reconnut que dans ce cas l'oxygène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.