

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.



En rapprochant la composition de l'alcool de celle de l'acide acétique, on voit que 1 équivalent d'alcool  $C^4H^6O^2$  peut, en absorbant 4 équivalents d'oxygène, se transformer en acide acétique et en eau :  $C^4H^6O^2 + O^8 = C^4H^6O^6 + 2HO$ .

Il résulte d'anciennes observations faites par Théodore de Saussure, que certaines matières azotées agissent, dans les réactions chimiques, comme le noir de platine. Or le vin tient précisément en dissolution une matière azotée qui, à la manière du noir de platine, peut déterminer l'absorption de 4 équivalents d'oxygène par l'alcool et sa transformation en acide acétique.

Telle est la théorie si simple de l'acétification. Pour faire de l'acide acétique avec du vin, on voit donc qu'il faut mettre en contact l'alcool et l'oxygène de l'air et faire intervenir, en outre, un troisième corps, qui agit par sa présence et détermine l'action de l'oxygène sur l'alcool. Le nombre des matières organiques propres à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est considérable; mais celle qui présente au plus haut degré cette propriété est la *mère de vinaigre*, matière gélatineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on fait fermenter le vin.

On peut empêcher le vin de s'aigrir, soit en précipitant la matière azotée par l'ébullition, comme dans la fabrication des vins cuits, soit en mettant le vin à l'abri de l'air.

Toutes les circonstances favorables à la transformation de l'alcool en acide acétique se trouvent réalisées dans une méthode d'acétification qui est due à M. Schutzenbach. On fait circuler à plusieurs reprises de l'alcool étendu sur des copeaux de bois de hêtre mélangés avec du moût de bière et placés dans un tonneau percé latéralement de plusieurs trous (*fig. 152*). On prend ordinairement de l'alcool à 80/100; on le mélange avec 6 parties d'eau, et l'on fait passer cette liqueur à trois ou quatre reprises dans le tonneau. L'opération est ordinairement terminée après trente-six heures. L'acétification est plus rapide lorsque les copeaux de hêtre ont été préalablement arrosés avec du vinaigre fort.

Il est facile de comprendre la marche de cette opération.

Les copeaux de hêtre sont destinés à diviser le liquide et à multiplier le contact de l'alcool avec l'air; le bois contient, en outre, une matière azotée qui détermine l'oxydation de l'alcool. Le moût de bière que l'on ajoute agit aussi comme ferment et active l'acétification. On a reconnu que, pendant cette opération, la réaction chimique produit assez de chaleur pour élever la température de la masse à 40 degrés.

Les vinaigres de table sont ordinairement faits avec du vin. On donne, en général, la préférence aux vinaigres blancs. Voici

le procédé qu'on suit à Orléans et dans la plupart des pays vignobles, pour préparer le vinaigre.

Dans un atelier où l'on maintient la température entre 25 et 30 degrés, on dispose plusieurs rangées de tonneaux, en les plaçant sur leur fond. On choisit ceux qui, ayant déjà servi à cette



Fig. 152.

fabrication, ont leurs parois recouvertes de ferment, que l'on désigne communément sous le nom de *mère de vinaigre*. Ces tonneaux sont percés de deux trous à leur fond supérieur, l'un qui sert à l'introduction du vin, l'autre au dégagement de l'air. On verse d'abord dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant; puis, tous les huit jours, on y introduit 10 à 12 litres de vin qui a filtré sur des copeaux de hêtre. En quinze jours, l'acétification est terminée. On soutire alors la moitié du vinaigre contenu dans chaque tonneau, et l'on recommence l'opération avec de nouveau vin.

La bière non houblonnée, le cidre, le poiré, un grand nombre de liqueurs sucrées ou alcooliques peuvent être acétifiés par des moyens analogues.

L'amidon, se transformant sous l'influence des corps azotés ou des acides, en sucre qui lui-même se change en alcool, est employé dans la préparation des vinaigres de qualité inférieure. 1 litre d'eau, 25 centigrammes de levûre et 25 grammes d'ami-



don à l'état d'empois, produisent du vinaigre en moins de huit jours (Chaptal).

124 parties de sucre, 80 parties de levûre de bière et 868 parties d'eau abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud fournissent un vinaigre de bonne qualité.

On peut obtenir l'acide acétique par un autre procédé qui consiste à soumettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques, et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide pyroligneux a été exécutée pour la première fois par les frères Mollerat.

On introduit environ 5 stères de bois dans de grands cylindres de tôle rivée; on fait communiquer les cylindres avec une série d'appareils condensateurs; les gaz qui se produisent dans cette distillation sont ramenés par des tuyaux dans le foyer, et fournissent une partie de la chaleur nécessaire à l'opération.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage, et on l'introduit dans un alambic de cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois; l'acide acétique brut, qui porte le nom d'*acide pyroligneux*, passe en second lieu.

Cet acide est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever. Il faut, pour le désinfecter complètement, lui donner de la fixité en le combinant avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux ainsi produit par le sulfate de soude: le sulfate de chaux se précipite et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On introduit 100 kilogrammes de ce sel dans une grande chaudière de fonte peu profonde; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard, de manière à décomposer les matières goudronneuses par l'action de la chaleur. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la décomposition de l'acétate de soude. L'acétate de soude torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux de sel pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. 400 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se dégage est reçu dans des condensateurs, et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous la forme de cristaux dont on peut le séparer par une simple décantation. L'acide acétique ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces de sulfate de soude. Une distillation peut, du reste, le purifier complètement: on l'exécute dans des alambics d'argent.

Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit peut servir à précipiter de nouveau l'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois soumis à la distillation donnent des proportions très-variables d'acide acétique. Le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins (M. Stolze).

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxyde de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit ce sel dans une cornue de grès ou de verre lutée et placée sur un bain de sable, à laquelle on adapte un condensateur (fig. 453): on chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très-petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne de l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. A la fin de la distillation de l'acétate de deutoxyde de cuivre, il se sublime toujours des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxyde de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxyder en le chauffant dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

**Propriétés.** — L'acide acétique est solide jusqu'à + 17 degrés; à cette température, il entre en fusion et forme un liquide incolore, d'une densité égale à 1,063. Son odeur est caractéristique; sa saveur est mordante; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions;