

fluides, mais ils prennent une consistance oléagineuse, à mesure que leur équivalent s'élève; enfin les derniers sont solides. On constate une différence d'environ 18° dans les points d'ébullition de ces acides, quand on passe de l'un d'eux au terme suivant. Ceux de ces acides dont la formule est la plus simple sont solubles dans l'eau, mais à mesure que l'équivalent augmente leur solubilité diminue; le dixième terme est déjà à peu près insoluble dans l'eau. Nous avons rangé dans le tableau suivant les principaux acides de cette famille.

Formules.	Point d'ébullition.	Formules.	Point de fusion.
Acide formique.	C ² H ² O ⁴ 100°	Acide pélargonique.	C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ 10°
— acétique.	C ⁴ H ⁴ O ⁴ 120°	— caprique.	C ²⁰ H ²⁰ O ⁴ 28°
— propionique.	C ⁶ H ⁶ O ⁴ 140°	— laurique.	C ²⁴ H ²⁴ O ⁴ 43°, 5
— butyrique.	C ⁸ H ⁸ O ⁴ 163°	— myristique.	C ²⁸ H ²⁸ O ⁴ 54°
— valérique.	C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ 176°	— palmitique.	C ³² H ³² O ⁴ 62°
— caproïque.	C ¹² H ¹² O ⁴ 200°	— margarique.	C ³⁴ H ³⁴ O ⁴ 60°
— œnanthylque.	C ¹⁴ H ¹⁴ O ⁴ 222°	— stéarique.	C ³⁶ H ³⁶ O ⁴ 70°
— caprylique.	C ¹⁶ H ¹⁶ O ⁴ 238°	— cérolique.	C ³⁴ H ³⁴ O ⁴ 78°
		— mélistique.	C ⁶⁰ H ⁶⁰ O ⁴ 88°

PREMIÈRE FAMILLE

Formule générale : C^{2m}H^{2m}O⁴.

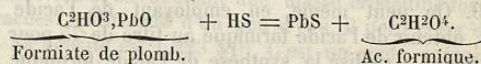
Acide formique. C²H²O⁴.

Préparation. — Cet acide a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On l'obtenait alors en distillant ces insectes avec de l'eau.

En 1821, Døbereiner montra que l'acide formique prend naissance lorsqu'on soumet à l'action oxydante d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu un grand nombre de substances organiques, notamment le sucre et l'amidon.

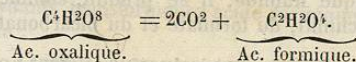
Pour préparer l'acide formique par ce procédé, on introduit dans une grande cornue de verre un mélange de 10 parties d'amidon, 37 parties de bioxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. On chauffe d'abord avec précaution; il se dégage de l'acide carbonique; la masse se boursouffle beaucoup et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première action s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. On change alors de récipient, et la distillation peut être poussée avec rapidité.

Le liquide qui a distillé est fort impur. Pour en retirer l'acide formique, on le sature par le carbonate de plomb. Le formiate de plomb est très-peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout au contraire assez bien dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de fines aiguilles prismatiques. Le formiate de plomb peut être ainsi facilement isolé; on en extrait l'acide formique en le décomposant par un courant d'acide sulfhydrique :



M. Berthelot a indiqué une méthode bien préférable pour préparer l'acide formique, qui consiste à chauffer de la glycérine avec de l'acide oxalique.

On introduit dans une cornue 10 parties d'acide oxalique, 10 parties de glycérine sirupeuse et 1 ou 2 parties d'eau; on adapte un récipient et l'on porte à 100°. Bientôt une vive effervescence se déclare; l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique qui se dégage et en acide formique qui forme avec la glycérine un éther formique, avec élimination d'eau :



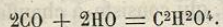
Au bout de quinze heures environ, la réaction est terminée; une petite quantité d'eau et d'acide formique a distillé, mais la majeure partie de cet acide est restée combinée sous forme d'éther de la glycérine. Pour extraire cet acide, on ajoute 5 parties d'eau au liquide de la cornue et l'on distille. Sous l'influence de l'eau, l'éther formique de la glycérine se décompose en acide formique qui passe à la distillation et en glycérine qui reste dans la cornue. 300 parties d'acide oxalique donnent ainsi 105 parties d'acide formique, quantité presque égale à celle que la théorie indique.

En suivant la marche que nous venons d'indiquer, on recueille dans le récipient un liquide très-aqueux, qui ne renferme ordinairement que 4 à 5 pour 100 d'acide formique.

M. Lorin a modifié ce mode de préparation afin d'obtenir un acide plus concentré. Il chauffe dans une cornue tubulée un mélange d'acide oxalique et de glycérine. Dès la température de 95°, la réaction que nous avons indiquée précédemment se produit : de l'acide carbonique se dégage et il passe à la distillation de l'acide formique étendu d'eau. Quand cet acide ne passe plus qu'en petite quantité, on ajoute de nouveau dans la cornue de l'acide

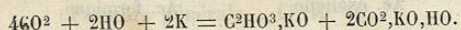
oxalique; le liquide qui distille alors est plus riche en acide formique que le précédent. Lorsque la distillation se ralentit, on ajoute encore de l'acide oxalique, et ainsi de suite. La richesse de l'acide recueilli va s'élevant constamment, arrive au titre de 56 pour 100, et se maintient alors constant. En partant de 1 kilogramme de glycérine, et en ajoutant successivement 250 grammes d'acide oxalique, on obtient au bout d'un certain temps, pour chaque kilogramme de cet acide, 650 grammes d'acide formique à 56 pour 100. On peut même, en employant de l'acide oxalique desséché, obtenir de l'acide formique au titre de 75 pour 100.

M. Berthelot a réalisé la synthèse de l'acide formique en unissant directement l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau; en effet :

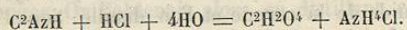


Pour cela il suffit de chauffer pendant plusieurs jours dans des ballons scellés de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse caustique. L'oxyde de carbone disparaît complètement et donne du formiate de potasse.

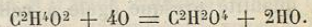
On peut également faire dériver l'acide formique de l'acide carbonique. Lorsqu'on chauffe du potassium dans une atmosphère d'acide carbonique humide, il se produit, comme l'ont indiqué MM. Kolbe et Schmitt, du formiate et du bicarbonate de potasse :



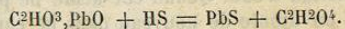
Nous rappellerons aussi qu'en traitant l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient de l'acide formique et du chlorhydrate d'ammoniaque :



Enfin l'acide formique peut être produit par l'oxydation de l'alcool méthylique :



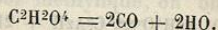
Pour obtenir l'acide formique monohydraté, on sature l'acide étendu par du carbonate de plomb, et on filtre la liqueur bouillante. Le formiate de plomb cristallise par refroidissement de la liqueur, étant très-peu soluble à froid. On dessèche ce sel à 120°, puis on l'introduit dans une cornue tubulée, chauffée à la même température, dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec; il se produit du sulfure de plomb qui reste dans la cornue et de l'acide formique monohydraté qui distille :



Nous avons vu que l'acide formique était excrété par les fourmis rouges; c'est encore lui qui exsude à l'extrémité des poils de certains insectes dont la piqûre irrite la peau. On le rencontre également dans les orties. Enfin il paraît exister dans la sueur humaine.

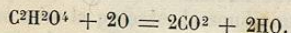
Propriétés. — L'acide formique monohydraté est un liquide incolore, fumant à l'air, doué d'une odeur piquante. Il bout à 100°; il se solidifie vers 0° en donnant une masse cristalline formée de lames micacées. Additionné d'un peu d'eau, il perd cette dernière propriété. Sa densité est 1,223 à 0°. C'est un acide corrosif : une goutte déposée sur la peau y produit l'effet d'une brûlure.

Chauffé à 260° dans un tube scellé, l'acide formique se dédouble en oxyde de carbone et en eau :

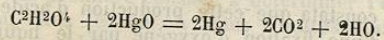


Cette même décomposition de l'acide formique se produit au-dessous de 100° lorsqu'on fait agir sur lui l'acide sulfurique concentré. De là un moyen d'obtenir de l'oxyde de carbone très-pur en décomposant par l'acide sulfurique soit l'acide formique, soit un formiate.

Les corps oxydants transforment l'acide formique en eau et en acide carbonique :



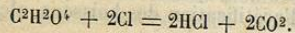
Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de bioxyde de mercure jaune et d'acide formique, il se manifeste une vive effervescence due au dégagement d'acide carbonique, et la couleur jaune de l'oxyde est remplacée par la couleur grise du mercure extrêmement divisé qui se trouve réduit :



Cette réaction est une des plus caractéristiques de l'acide formique.

Le rhodium, l'iridium et le ruthénium, lorsqu'ils ont été précipités à l'état pulvérulent de leurs dissolutions par l'alcool, possèdent la propriété de décomposer l'acide formique en des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène, à une température voisine de 30° (MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray).

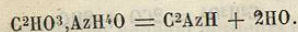
Le chlore, en agissant sur l'acide formique, le transforme en un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique :



Lorsqu'on décompose le formiate de plomb par de l'acide sulfhydrique à une température supérieure à 200°, il se forme un acide d'une odeur excessivement désagréable, qui est de l'acide formique, dans lequel la moitié de l'oxygène est remplacée par du soufre. On donne à ce produit le nom d'*acide thioformique*.

Les formiates sont tous solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool; ils cristallisent facilement, et sont décomposables par la chaleur. Ils réduisent à l'ébullition les sels d'argent et de mercure; chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils donnent de l'oxyde de carbone pur.

Les formiates de potasse et de soude sont déliquescents. Le formiate d'ammoniaque bien desséché donne vers 200° de la *formiamide*, $C^2H^3AzO^2$. Mais si on chauffe le sel brusquement, il se décompose en eau et acide cyanhydrique, comme l'a indiqué Pelouze :



Le formiate de cuivre, C^2HO^3 , $CuO + 4HO$, se présente sous forme de gros prismes rhomboïdaux obliques, d'un bleu clair.

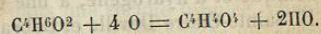
Le formiate de plomb, C^2HO^3, PbO , cristallise en petites aiguilles très-brillantes. Il exige environ 80 parties d'eau froide pour se dissoudre; par suite de cette faible solubilité du formiate de plomb, l'acide formique donne un précipité dans une solution concentrée d'acétate de plomb.

Acide acétique. $C^2H^4O^2$.

Différents modes de production. — L'acide acétique est connu depuis fort longtemps : on avait remarqué sa formation dans le vin et autres boissons alcooliques conservés au contact de l'air.

Dœbereiner constata que cette production d'acide acétique est accompagnée d'une fixation d'oxygène par le liquide en expérience.

Postérieurement, Ed. Davy montra que l'acide acétique résulte de l'oxydation de l'alcool, en faisant tomber cet alcool goutte à goutte sur du noir de platine; il reconnut que l'oxygène de l'air était absorbé et qu'il y avait en même temps formation d'acide acétique.



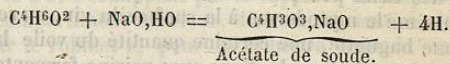
Nous avons décrit cette expérience en parlant de l'action de l'oxygène sur l'alcool (voy. page 97).

Pour expliquer l'acétification des boissons alcooliques dans les

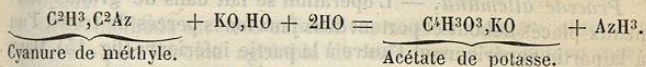
conditions ordinaires, Théodore de Saussure et Liébig admirent que les matières azotées contenues dans ces liqueurs agissaient à la manière du noir de platine.

Suivant M. Pasteur, la transformation de l'alcool en acide acétique ne serait pas due à l'influence de ces matières azotées, mais à celle d'un petit végétal microscopique se développant à la surface du liquide, le *mycoderma aceti*.

L'alcool se transforme encore en acide acétique lorsqu'on le fait tomber goutte à goutte sur de la soude chauffée vers 220°.



Nous avons vu qu'en décomposant par la potasse l'éther cyanhydrique de l'alcool méthylique, on obtenait également de l'acétate de potasse :



L'acide acétique prend naissance dans la décomposition par la chaleur d'un grand nombre de substances organiques, comme le bois, le sucre, etc.

Enfin l'acide acétique se rencontre dans la sève de la plupart des plantes, combiné avec la potasse, la soude ou la chaux. Lorsqu'on brûle ces plantes, les acétates précédents sont décomposés et se retrouvent dans les cendres à l'état de carbonates. Cet acide paraît exister aussi dans plusieurs liquides de l'économie animale.

Fabrication industrielle de l'acide acétique. — Dans l'industrie, on obtient l'acide acétique par deux méthodes bien distinctes : la première consiste à déterminer l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin ou dans d'autres liqueurs alcooliques analogues; par la seconde, on prépare cet acide en distillant le bois. L'acide acétique étendu, obtenu au moyen du vin, porte le nom de *vinaigre*.

1° Pour produire l'oxydation de l'alcool du vin, on peut employer différents procédés.

Procédé d'Orléans. — On dispose dans des celliers maintenus à une température de 25 à 30°, des rangées de grands tonneaux de 200 litres environ de capacité, reposant sur un de leurs fonds et dont l'autre a été retiré. Dans ces tonneaux on introduit 100 litres de vinaigre provenant d'une opération précédente, puis 10 litres de vin. Au bout d'un certain nombre de jours, tout l'alcool du vin s'étant transformé en acide acétique, on soutire

10 litres du liquide de la cuve, que l'on remplace par 10 litres de vin, et ainsi de suite. Chaque tonneau fournit ainsi 10 litres de vinaigre tous les huit jours.

Procédé Pasteur. — En se fondant sur l'observation indiquée précédemment, d'après laquelle l'acétification de l'alcool serait le résultat de l'action d'un mycoderme se développant à la surface du liquide, qui absorberait l'oxygène de l'air pour le fixer sur l'alcool, M. Pasteur a modifié le procédé précédent. Au lieu d'être renfermé dans des tonneaux, le vin que l'on veut acétifier est placé dans des vases peu profonds, mais présentant une grande surface. On sème le mycoderme à la surface du vin, en recueillant, à l'aide d'une baguette, une certaine quantité du voile blanchâtre qui s'est formé sur le liquide d'une cuve voisine fermentant depuis quelques jours.

En opérant ainsi, on a constaté que l'acétification marche environ cinq fois plus vite que par l'ancienne méthode.

Procédé allemand. — L'opération se fait dans de grands tonneaux placés debout et portant deux faux fonds percés de trous, l'un à la partie supérieure et l'autre à la partie inférieure (fig. 15). Dans

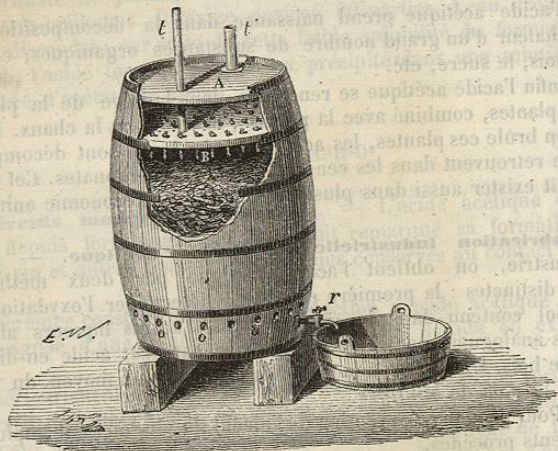


Fig. 15.

les trous du faux fond supérieur on a passé des bouts de ficelle retenus par des nœuds faits à leur extrémité; ces nœuds bouchent imparfaitement les ouvertures du faux fond, B. Le plateau supérieur A est traversé par deux tubes, l'un *t* sert à l'introduction du liquide, l'autre *t'* à la sortie de l'air. Le tonneau porte

outre à sa partie inférieure une rangée d'ouvertures *o*, et sa capacité, entre les deux faux fonds, est entièrement remplie de copeaux de hêtre.

Le vin, introduit par le tube *t'*, coule goutte à goutte sur les copeaux qui présentent une surface considérable à l'action oxydante de l'air. Sous l'influence de cette oxydation, la température s'élève dans l'intérieur du tonneau, et par suite un courant d'air actif s'y établit; cet air pénétrant à la partie inférieure par les ouvertures *o* et s'échappant par le tuyau *t*. Le liquide se réunit dans le compartiment inférieur, d'où on le soutire de temps en temps par le robinet *r*, pour le remettre dans la cuvette supérieure.

Suivant M. Pasteur, la transformation de l'alcool en acide acétique serait encore due, dans ce procédé, à l'action du mycoderme acéti qui se développerait rapidement à la surface des copeaux.

Cette méthode est très-expéditive, mais le vinaigre obtenu ne présente pas l'arome agréable de celui que l'on obtient par le procédé d'Orléans. Il est probable que cette infériorité du produit est due à la volatilisation de certains principes volatils du vin sous l'influence de l'élévation de température que détermine l'oxydation rapide de l'alcool.

2^o On prépare de grandes quantités d'acide acétique au moyen des liqueurs acides qui se produisent dans la distillation du bois.

Nous avons vu, en parlant de l'extraction de l'alcool méthylique (voy. p. 123), que lorsqu'on distille du bois en vase clos, il se condense dans le récipient de l'eau chargée de matières goudroneuses, d'acide acétique, d'esprit de bois, d'acétone, etc. On rectifie ce mélange, débarrassé de la majeure partie des goudrons qui se sont séparés par le repos, et on met de côté les portions les plus volatiles, qui servent à la préparation de l'alcool méthylique. Le liquide qui reste dans l'appareil distillatoire est acide, fortement coloré, c'est l'acide pyroligneux. Ce produit est utilisé tel quel dans certaines industries, notamment pour la conservation des bois. Mais la plus grande partie de l'acide pyroligneux est employée pour la fabrication de l'acide acétique.

Lorsqu'on veut préparer de l'acide acétique devant servir à la fabrication de l'acétate de cuivre, de la céruse par le procédé hollandais, de l'aniline, etc., applications pour lesquelles le goût et la saveur du produit n'ont aucune importance, on emploie un procédé très-économique, qui consiste à saturer l'acide pyroligneux par de la chaux éteinte. Par le fait de la saturation, une assez grande quantité de matières goudroneuses se sépare et vient se réunir à la surface du liquide; on les enlève à l'aide d'une écumoire. Le liquide, éclairci par le repos, est alors soutiré, puis

soumis à l'évaporation. Quand on s'est procuré ainsi le pyrolignite de chaux desséché, on le mélange à une proportion d'acide chlorhydrique exactement suffisante pour le décomposer, puis, après avoir abandonné le produit pendant douze heures environ, on le soumet à la distillation dans un alambic en cuivre. L'acide acétique distille, et il reste dans l'appareil du chlorure de calcium. Le liquide obtenu renferme de 40 à 42 pour 100 d'acide acétique, il a un goût empyreumatique désagréable qui tient à l'état d'impureté dans lequel on obtient le pyrolignite de chaux.

Pour obtenir l'acide acétique dit *bon goût*, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude, on concentre par la chaleur le pyrolignite de soude jusqu'à ce qu'il marque 27° à l'aéromètre Baumé, on enlève au moyen d'une écumoire les matières goudronneuses qui viennent flotter à la surface du liquide, puis on abandonne le sel à la cristallisation. On sépare les cristaux obtenus de l'eau mère, on les redissout, puis on fait cristalliser le sel une seconde fois. Les cristaux, après cette seconde cristallisation, sont beaucoup plus purs que les premiers; néanmoins ils sont encore fortement colorés par suite de la présence de matières goudronneuses.

Pour les purifier, on emploie deux procédés: l'un, le plus ancien, consiste à les calciner dans une chaudière de fonte chauffée vers 380°: cette température suffit pour détruire les substances goudronneuses qui souillent le sel, et elle est incapable de décomposer l'acétate de soude. On reprend par l'eau le sel qui a subi la fusion ignée; on fait passer la solution à travers des filtres en toile, afin de séparer les dépôts charbonneux, on la filtre sur du noir animal et enfin on la fait cristalliser.

Cette purification de l'acétate de soude est longue et délicate: aussi dans beaucoup d'usines préfère-t-on employer un autre procédé, dans lequel l'épuration du sel est obtenue uniquement par filtration de sa solution sur le noir animal.

Lorsqu'on s'est procuré l'acétate de soude à un état de pureté convenable, pour obtenir l'acide acétique il suffit de décomposer ce sel par l'acide sulfurique. Afin d'isoler l'acide acétique, généralement on soumet le mélange à la distillation, et alors on ajoute deux équivalents d'acide sulfurique pour un équivalent d'acétate; mais, dans ce cas, l'acide a un goût particulier, quoique très-faible. Pour éviter cet inconvénient, lorsqu'on prépare de l'acide acétique destiné aux usages culinaires, on décompose l'acétate de soude à froid en suivant un procédé indiqué par MM. Mollerat. L'acétate en petits cristaux est mélangé avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour sa décomposition; comme le sulfate de soude est très-peu soluble dans l'acide acétique, surtout à froid, la presque totalité de ce sel cristallise. Au bout de huit à dix jours, on sou-

tire l'acide et comme il contient encore un peu de sulfate de soude, qui lui donnerait des propriétés purgatives, on le purifie en ajoutant une bouillie claire d'acétate de chaux pur, en quantité convenable pour que tout le sulfate de soude soit décomposé. Du sulfate de chaux se dépose et l'acide ne retient en dissolution qu'une petite quantité d'acétate de soude qui ne présente pas d'inconvénients.

Préparation de l'acide acétique au maximum de concentration. — On peut préparer cet acide en décomposant l'acétate de soude fondu par l'acide sulfurique concentré, soumettant le mélange à la distillation et rectifiant le produit. Mais on emploie aujourd'hui presque exclusivement un procédé dû à M. Melsens, basé sur ce fait que l'acétate neutre de potasse peut se combiner à un équivalent d'acide acétique pour former un biacétate, lequel peut être desséché par la chaleur sans se décomposer, et qu'une température plus élevée dédouble en acide acétique monohydraté et en acétate neutre de potasse. Comme l'acide acétique au maximum de concentration cristallise à une température voisine de 0°, on soumet l'acide obtenu par l'opération précédente à la congélation, puis à l'égouttage.

Ainsi préparé, l'acide acétique doit dissoudre l'essence de citron en toutes proportions; la plus petite quantité d'eau ajoutée au mélange sépare immédiatement cette essence qui est très-peu soluble dans l'acide aqueux.

L'acide acétique cristallisable sert en photographie et dans les laboratoires.

Propriétés. — L'acide acétique au maximum de concentration, une fois cristallisé, reste solide jusqu'à + 16°. A cette température, il fond en donnant un liquide incolore, bouillant à 120°. Il possède une odeur vive et piquante; sa saveur est fortement acide; il est très-corrosif. Il est peu combustible, lorsqu'il est liquide, mais sa vapeur s'enflamme avec facilité et brûle avec une flamme bleue.

Sa densité est 1,0635 à 15°. Si on ajoute de l'eau à cet acide, on constate que le mélange diminue de volume, comme pour l'alcool, et en même temps la densité du liquide augmente. Le maximum de densité que l'on observe à 15° est 1,073; il correspond à un mélange de 2 équivalents d'eau et d'un équivalent d'acide. Cet acide, $C^4H^4O^4, 2HO$ bout à 104°. L'acide cristallisable et l'hydrate contenant 55 pour 100 du même acide ont à peu près la même densité. Il résulte de ces faits que la densité d'un acide acétique ne peut pas servir à déterminer sa richesse en acide cristallisable.