

Concours sur l'acétification de l'alcool ... : Rapport de la Commission des Prix, et mémoires envoyés au concours de 1832.

Contributors

Académie de pharmacie (France)

Publication/Creation

Paris : L. Colas, 1832.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/dmhvnqkm>

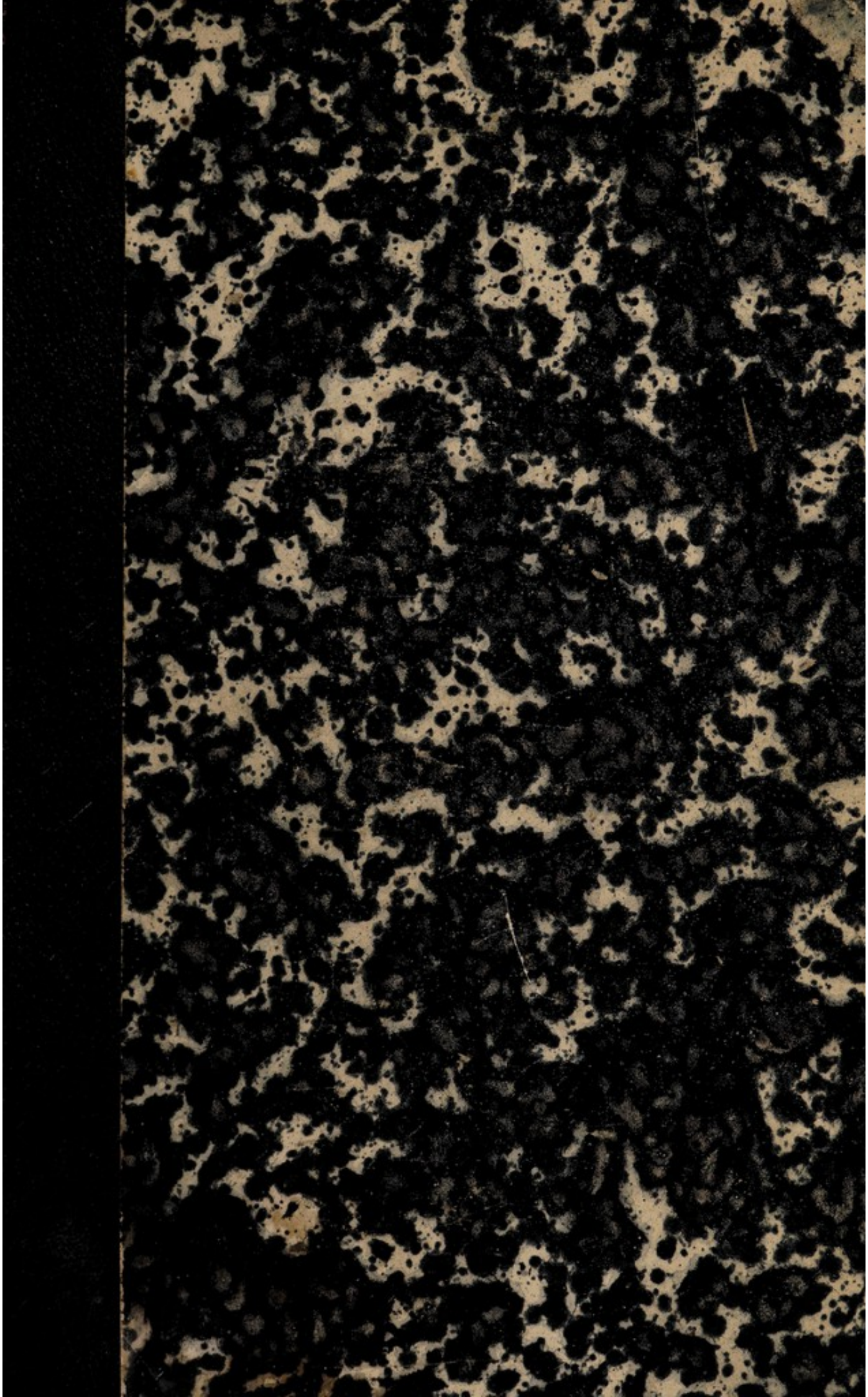
License and attribution

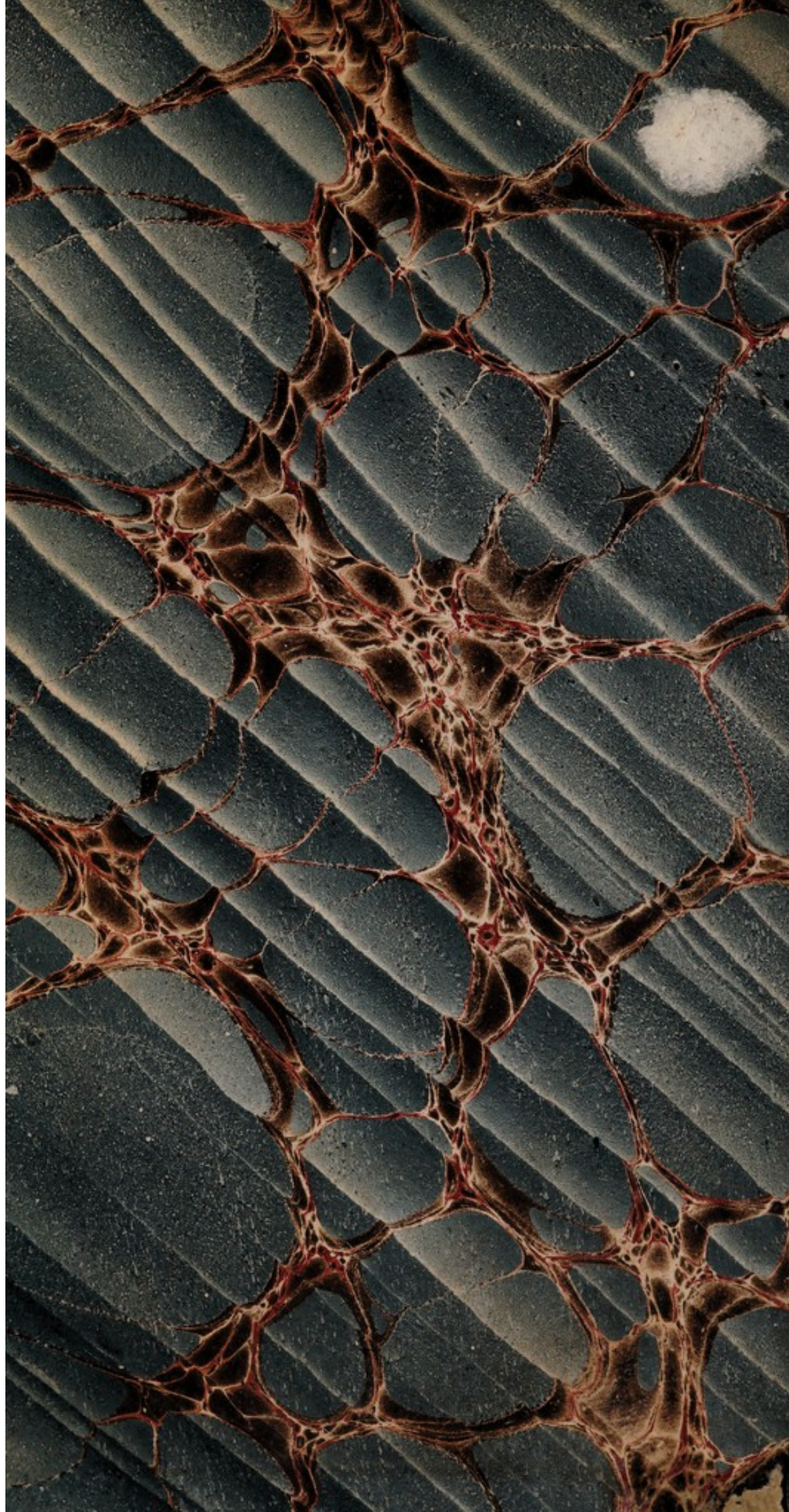
This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

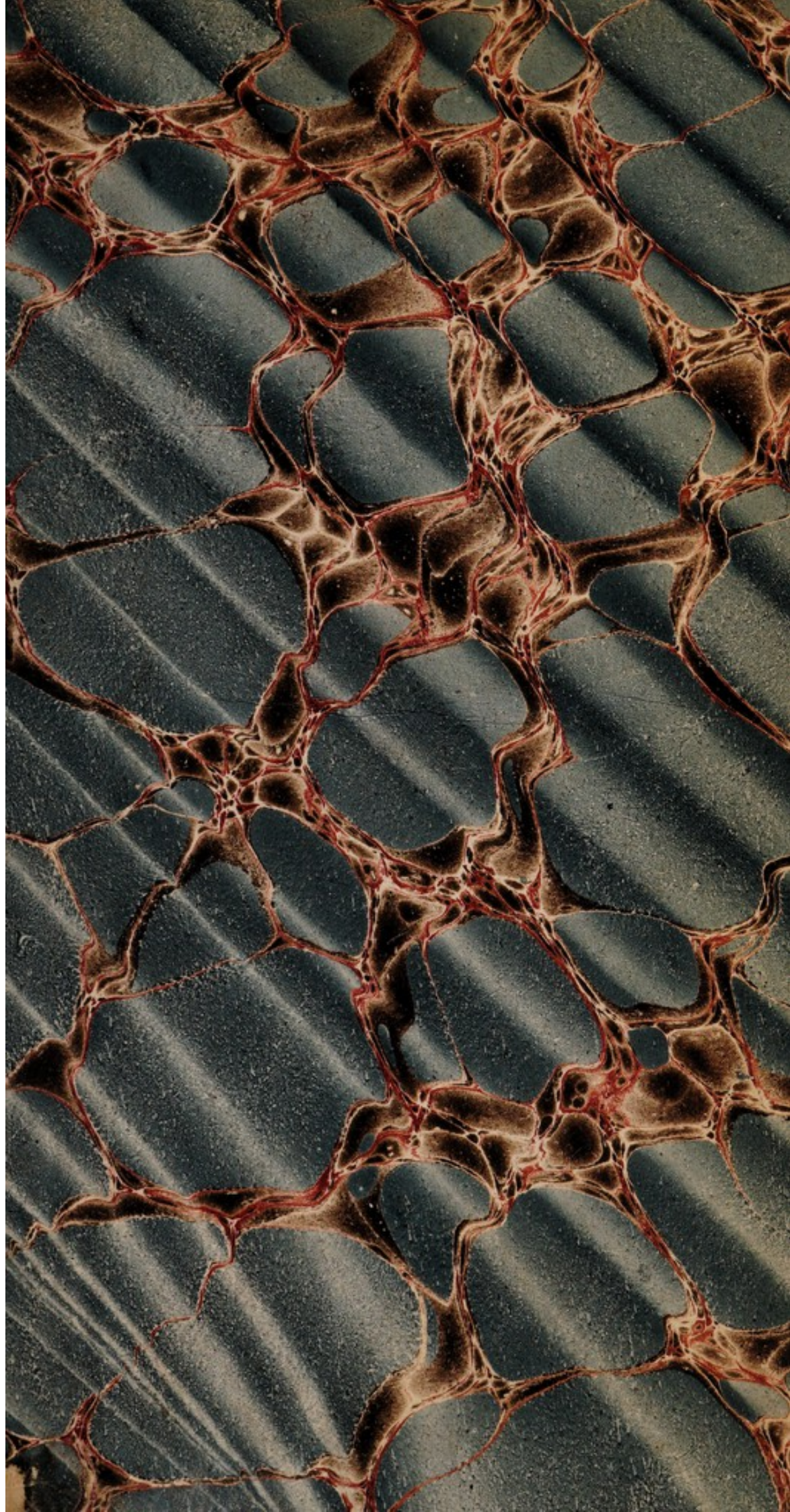
You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>







285/B/1

L. xvi Qui

Digitized by the Internet Archive
in 2018 with funding from
Wellcome Library

22 Jan 1871

—

1871

1871

CONCOURS

SUR

L'ACÉTIFICATION DE L'ALCOOL,

QUESTION PROPOSÉE

PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

CONCOURS

1858

PRÉSENTATION DE L'ALCOOL

PROPOSÉ

PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

PARIS.—IMPRIMERIE ET FONDERIE DE FAIN,
RUE RACINE, N^o. 4, PLACE DE L'ODÉON.

CONCOURS
SUR
L'ACÉTIFICATION DE L'ALCOOL,
QUESTION PROPOSÉE
PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

RAPPORT
DE LA COMMISSION DES PRIX
ET MÉMOIRES

ENVOYÉS AU CONCOURS DE 1832.

PARIS.

LOUIS COLAS, LIBRAIRE,
RUE DAUPHINE, N^o. 32.

1832.

CONCOURS

L'ACÉTIFICATION DE L'ALCOOL

CONCOURS

PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES PRIX

ET MÉMOIRES

ENVOYÉS AU CONCOURS DE 1855

PARIS

LOUIS COLAS, ÉDITEUR

15, RUE DE LA HARPE

1855

RAPPORT

FAIT

A LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

PAR LA COMMISSION DES PRIX,

COMPOSÉE

DE MM. BOUTRON, DESMARETS, LECANU, SÉRULLAS,
ET GUIBOURT rapporteur.

PREMIÈRE PARTIE.

Sujet du concours et analyse des mémoires reçus.

La Société de pharmacie, dans le choix des questions qu'elle met au concours, a généralement pour but d'éclaircir des faits dont la détermination importe à la théorie générale de la chimie, ou qui peuvent offrir des applications utiles à l'industrie manufacturière; quelquefois même elle a été assez heureuse pour obtenir une solution également avantageuse à ces deux directions : c'est toujours animée par les mêmes motifs qu'elle a proposé pour sujet de prix, au commencement de l'année 1826, la détermination des phénomènes qui accompagnent l'acétification. Voici les questions telles que le programme de 1826 les avait posées.

1°. Déterminer quels sont les phénomènes essentiels qui accompagnent la transformation des substances organique en acide acétique dans l'acte de la fermentation.

2°. La formation de l'acide acétique est-elle toujours précédée de la production de l'alcool, comme la production du sucre précède celle de l'alcool dans la fermentation alcoolique?

3°. Quelles sont les matières qui peuvent servir de ferment pour la fermentation acétique, et quels sont les caractères essentiels de ces sortes de ferments?

4°. Quelle est l'influence de l'air dans la fermentation acide? Est-il indispensable? Dans ce cas, comment agit-il? Joue-t-il le même rôle que dans la fermentation alcoolique, ou bien, s'il est absorbé, devient-il partie constituante de l'acide, ou forme-t-il des produits étrangers?

5°. Établir en résumé une théorie de la fermentation acide, en harmonie avec tous les faits observés.

Au premier avril 1827, terme fixé pour le concours, deux mémoires étaient parvenus à la Société; mais l'un d'eux ne contenant guères que des considérations théoriques dénuées de preuves, et l'autre offrant plutôt un bon résumé des connaissances acquises que des faits nouveaux, la commission n'a pas cru devoir leur décerner le prix; de plus, pour faciliter aux concurrens les moyens d'atteindre le but, les questions précédentes ont été restreintes, de tous les cas d'acétification par altération spontanée, à la seule acétification des liqueurs vineuses; en engageant les concurrens à étudier quelle est l'influence exercée sur la fermentation acide par chacune des substances qui entrent dans la composition de ces sortes de liqueurs, et en quoi peut y concourir l'air atmosphérique. (*Journal de Pharmacie*, tom. 13, pag. 360.)

Deux nouveaux mémoires ont été adressés à la Société, et leur examen a été suivi de la remise de la question au concours. Un seul travail non couronné en a été le résultat, et la Société, après ces trois essais infructueux, a encore cru devoir restreindre la question, de l'acétifica-

tion des liqueurs vineuses en général, au seul fait de la conversion de l'alcool en acide acétique. Voici donc, en définitive, le programme auquel les concurrens actuels étaient tenus de répondre :

1°. Indiquer d'une manière précise les conditions qui déterminent la transformation de l'alcool en acide acétique;

2°. Indiquer les phénomènes qui accompagnent cette transformation et tous les produits qui en résultent.

Le terme du concours, primitivement fixé au 1^{er}. juin 1831, a été prorogé, par décision de la Société, au 1^{er}. octobre suivant. Quatre mémoires ont été reçus, qui ont été numérotés 1, 2, 4 et 5, au moment de leur remise à M. le secrétaire général.

Le n°. 3, qui ne se trouve pas ici, a été donné au mémoire sur les alcalis végétaux, lequel a fait le sujet d'un rapport particulier adopté dans une des précédentes séances de la Société.

MÉMOIRE N°. 1.

Ce mémoire a été reçu le 5 mai; il est écrit en latin, et son titre rappelle les questions du programme.

DISSERTATIO chemica de conditionibus sub quibus alcohol in acidum aceticum transit; de phaenomenis quae immutationem sequuntur et productis ex eadem emanantibus.

L'auteur de cette dissertation, qui est fort courte, établit sur des données généralement connues, que les conditions essentielles de la transformation d'un liquide alcoolique en acide acétique sont l'oxygène atmosphérique, le calorique et la dilution dans l'eau. Suivant lui, les ferments, regardés par la plupart des chimistes comme des agens indispensables de l'acétification, sont tout-à-fait superflus, et il en donne pour raison que toutes les recherches tentées pour connaître la nature de ces corps

n'ont donné que des résultats peu certains, et qu'on voudrait vainement expliquer l'action de corps dont la nature est inconnue. Sans faire ressortir ce que ce raisonnement offre de fautif, nous nous contenterons de dire que l'assertion donnée par l'auteur n'est appuyée d'aucune preuve. Le mémoire d'ailleurs ne contient aucun fait nouveau et se termine par un exposé trop incomplet des phénomènes de l'acétification.

MÉMOIRE N°. 2.

Ce mémoire porte pour épigraphe *nil tam difficile est quin quærendo investigari possit*. Il a été reçu le 29 septembre 1831, et suivi presque immédiatement, mais cependant après l'époque de rigueur fixée pour le concours, d'un second mémoire *sur les ferments et les fermentations*, que la commission n'a cru devoir admettre que comme pièce à consulter. L'auteur de ces deux mémoires est arrivé à une conclusion contraire à l'idée qu'on se fait généralement de la fermentation acide, et qu'il s'est par cela même refusé d'admettre pendant long-temps; mais enfin il n'a pu s'empêcher de l'adopter, après un grand nombre d'expériences qui l'y ramenaient constamment. Cette conclusion est que, dans la fermentation acide, l'alcool est tout-à-fait étranger à la formation de l'acide acétique. Un semblable résultat, s'il était réel, aurait une grande importance pour notre industrie, et nous l'avons examiné avec une attention d'autant plus sérieuse que, jusqu'à présent aucune expérience précise n'a établi jusqu'à quel point l'alcool disparaît dans l'acétification; tandis qu'on trouve au contraire, dans les *Annales de Chimie*, tom. 10, pag. 217, une note ainsi conçue :

« Depuis long-temps, M. Lowitz extrait de l'alcool du
 » vinaigre d'une manière plus économique que du vin.
 » De 100 livres de phlegme provenant de la distillation

« du vinaigre concentré par la gelée, il a retiré 50 livres
 » d'esprit qu'il a converti en éther par l'acide sulfu-
 » rique. »

Ce fait ne paraît pas avoir été remarqué de l'auteur du mémoire n°. 2; mais voici ceux qui l'ont conduit à admettre une conclusion qui mènerait nécessairement au même résultat.

1°. On avait annoncé, sur la foi d'Héber de Berlin (*Ann. de Chim.*, tom. 30, pag. 214), qu'un mélange de 72 parties d'eau et de 4 parties d'alcool de grain rectifié, exposé pendant deux mois à une température convenable, se convertissait entièrement en vinaigre. L'auteur a mis de l'alcool, à toutes sortes de degrés, dans des cloches, au-dessus du mercure, avec trois fois son volume de gaz *oxigène*; tous ces mélanges ont été exposés pendant un mois, à une température de 35 degrés centigrades et soumis pendant un an aux variations atmosphériques. Dans tous les cas, il n'y eut aucune absorption d'oxigène et l'alcool conserva sa pureté.

2°. L'auteur ayant exposé pendant un mois, à une température de 35 degrés centigrades, et avec cinq fois son volume d'oxigène, de l'alcool à 12 degrés saturé d'acide carbonique, l'alcool n'a pas plus changé de nature que dans le cas précédent.

Il en a été de même de l'alcool chargé d'*acides tartrique, malique et oxalique*.

3°. On sait que beaucoup de substances végétales (gomme, sucre, amidon), mises en contact avec la plupart des principes immédiats azotés, et sous l'influence de l'air et d'une température convenable, se convertissent en vinaigre: l'auteur a donc mis de l'alcool à différens degrés, en contact avec de la *gélatine animale*, de la *fibrine*, de l'*albumine*, du *caséum*, de l'*albumine* et de la *gélatine végétale* (*glaiadine* ou *gliadine* de Taddei), du *gluten*, de la *levure*, et avec ces mêmes corps en état de

putréfaction; dans aucun cas l'alcool n'a été converti en acide acétique.

4°. On cite la *mère de vinaigre* (substance mucilagineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on convertit le vin en vinaigre) comme un ferment acide très-énergique; mais cette matière bien lavée est inodore, insipide et ne fait éprouver aucune altération à l'eau alcoolisée. Elle ne doit pas avoir plus d'influence par elle-même dans l'acétification du vin; si elle est employée avec succès pour accélérer cette opération, elle le doit uniquement à ce qu'elle renferme dans ses pores une quantité considérable de vinaigre.

5°. L'auteur a fait les deux expériences suivantes : d'une part, il a mêlé 40 mesures de soluté de sucre avec de la levure de bière, et de l'autre il a ajouté à un mélange semblable 40 mesures d'alcool à 12 degrés. Les deux mélanges, après avoir éprouvé la fermentation alcoolique, ont été exposés au contact du gaz oxygène et à une température de 35 degrés. Après un certain temps les liquides ayant été examinés, 10 mesures du premier et 20 mesures du second ont exigé, pour être exactement neutralisées, la même quantité de carbonate alcalin.

6°. Toutes ces expériences ayant convaincu l'auteur que l'alcool n'entraîne pour rien dans la fermentation acide, il a voulu en acquérir une dernière preuve en déterminant la quantité d'alcool contenue dans le vin, avant et après sa conversion en vinaigre. A cet effet, il a pris un litre de vin rouge d'Avallon et l'a soumis à la distillation. Il en a retiré un liquide spiritueux répondant à 0^{lit},093 d'alcool absolu.

D'une autre part, il a mis sous une cloche un litre du même vin avec un litre de gaz oxygène et a soumis le tout à une température de 30 degrés. Au bout d'un mois, le quart du gaz était absorbé et le liquide était converti en bon vinaigre. Il a été saturé par du carbonate de chaux

et soumis à la distillation, on en a retiré 0^{lit.},092 d'alcool absolu.

Cette expérience répétée plusieurs fois a toujours donné une égale quantité d'alcool après l'acétification qu'auparavant. D'après l'auteur, si l'on a cru jusqu'ici que l'alcool disparaissait dans la formation du vinaigre, c'est qu'on a opéré dans des vases ouverts; et si, cependant, les vins alcooliques donnent les meilleurs vinaigres, cela est dû à ce qu'ils contiennent moins d'eau qui est impropre à tout, et à ce que l'alcool qui reste dans le vinaigre lui procure plus de montant, et lui assure une plus longue conservation.

L'auteur, après avoir ainsi conclu de ses expériences que l'alcool est tout-à-fait étranger à l'acétification, a voulu déterminer la part que l'air peut prendre au même phénomène.

Du vin blanc d'Avallon, naturellement saturé d'acide carbonique, a été exposé pendant six heures à l'air, en y faisant macérer quelques feuilles de vigne. L'excès de gaz s'étant dissipé, un quart de litre de ce vin a été introduit sous une cloche avec un demi-litre de gaz oxygène, et abandonné pendant un mois sans que le volume du gaz ait varié sensiblement. Ce gaz examiné contenait environ $\frac{5}{12}$ d'acide carbonique et $\frac{7}{12}$ d'oxygène.

Cette expérience répétée avec des vins non saturés d'acide carbonique, a toujours présenté une absorption qui s'explique par la solubilité du gaz dans le liquide.

Malgré ce dernier fait, qui avait aussi été observé dans l'expérience n°. 6, l'auteur n'en conclut pas moins que, dans l'acétification, l'oxygène de l'air ne devient pas partie constituante de l'acide acétique, puisqu'il est remplacé par un volume égal d'acide carbonique. Ce résultat avait déjà été admis par M. de Saussure dans ses *Recherches sur la végétation*, et l'auteur trouve qu'il appuie beaucoup sa précédente proposition, que l'alcool ne sert

en rien à la production de l'acide acétique. Il est en effet impossible de concilier la transformation de l'alcool en acide acétique par l'oxygène de l'air, avec la supposition qu'il se produit un volume égal d'acide carbonique; il reste alors une énorme quantité d'hydrogène dont on ne peut indiquer l'emploi. Mais si, comme tout semble l'indiquer, la production de l'acide carbonique est accidentelle et indépendante de celle de l'acide acétique; si, d'un autre côté, l'absorption de l'oxygène de l'air et la disparition de l'alcool sont bien des effets simultanés de l'acétification, alors il devient plus facile d'expliquer la conversion d'un produit dans l'autre, puisque, dans une autre partie de son mémoire, l'auteur reconnaît lui-même qu'il suffit d'ajouter un volume d'oxygène à un volume de vapeur alcoolique pour former les élémens de l'acide acétique et de l'eau. Quoi qu'il en soit, l'auteur après avoir déduit de ses expériences que l'alcool n'entre pour rien dans l'acétification des liqueurs vineuses, a senti qu'on lui objecterait la transformation de l'alcool en acide acétique par plusieurs agens inorganiques oxygénés; alors il s'est demandé si c'est bien de l'acide acétique qui se produit dans ce cas.

L'auteur a d'abord voulu répéter les expériences de Doebereiner sur la combustion de l'alcool, par le moyen de l'éponge de platine et du noir de platine. Ces substances imprégnées d'alcool et mises dans le gaz oxygène, ont déterminé une absorption et le platine avait acquis une odeur mixte d'acide et d'éther acétique. Une autre fois la formation d'acide n'a pas eu lieu; il y eut cependant absorption d'oxygène et disparition de l'odeur de l'alcool; mais elle était remplacée par une odeur particulière suffocante, analogue à celle des graisses rances.

Le noir de platine préparé d'après M. Zeize, en chauffant une partie de chlorure de platine dans 12 parties d'alcool rectifié, est très-énergique; mais il se forme aussi

de l'acide carbonique. Celui préparé par la méthode de M. Liébig est aussi très-propre à favoriser la combinaison de l'oxygène avec les élémens de l'alcool; mais l'auteur n'a pu déterminer avec certitude s'il se formait de l'acide acétique ou formique. On pourrait croire, cependant, que c'est plutôt le premier, parce qu'un volume de vapeur alcoolique n'a besoin que d'un volume d'oxygène pour produire de l'acide acétique, tandis qu'il lui en faut deux pour devenir acide formique; et que, dans une expérience faite sur le mercure, il a paru que c'était la première quantité d'oxygène qui était absorbée; mais l'auteur regarde son expérience comme peu sûre.

L'alcool en vapeurs qui traverse de l'oxide de mercure chaud ne se change pas en acide; mais celui qu'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique affaibli et du peroxide de manganèse s'acidifie, et l'acide formé est l'acide formique.

Malgré les expériences précédentes qui paraissent plus favorables à la production de l'acide acétique, l'auteur conclut de ce dernier fait que, lorsqu'on présente de l'oxygène naissant aux élémens de l'alcool, c'est de l'acide formique qui se forme et non de l'acide acétique. Il pense qu'il doit en être de même avec l'éponge de platine; il n'a pu déterminer si, dans l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, c'est de l'acide acétique ou formique qui se forme; non plus dans l'action de l'acide chlorique; mais, quant à ce dernier, M. Sérullas, mettant à profit la manière différente dont les acides acétique et formique se comportent avec l'oxide de mercure, a démontré, devant la Société même, que c'est bien de l'acide acétique qui se produit par l'action de l'acide chlorique sur l'alcool. (Voir le *Bulletin des travaux de la Société*, décembre 1831.)

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'auteur du mémoire n°. 2, l'a fait suivre d'un second écrit qui n'est parvenu

à la commission que quelques jours après le terme fixé par le concours. Ce dernier travail renferme des expériences très-multipliées sur la transformation de l'amidon en sucre, sur l'action des ferments sur le sucre et sur d'autres phénomènes du même genre; et bien que plusieurs des résultats soient déjà bien connus, que d'autres puissent facilement recevoir des explications différentes de celles admises par l'auteur; enfin, malgré l'insistance mise à conserver à la *gliadine* de Taddei (dont, à la vérité, la découverte ne lui appartient pas), le nom impropre et complexe de *gélatine végétale*, la commission pense que ce travail contient des matériaux utiles pour arriver à la solution de questions encore très-obscurées touchant la réaction réciproque des principes organiques.

Ce mémoire est d'ailleurs terminé par l'exposition abrégée du procédé de M. Dingler pour fabriquer du vinaigre, lequel procédé se trouve maintenant inséré dans plusieurs recueils industriels, et consiste à disposer dans une étuve des tonneaux remplis de copeaux de hêtre bouillis dans l'eau, séchés et imprégnés de vinaigre, et à y faire circuler un mélange d'eau alcoolisée et d'eau d'orge germé, nommée *ferment*. Après deux jours de manipulation et de contact réitéré avec l'air, le liquide se trouve converti en bon vinaigre, et l'on dit que l'alcool s'est acidifié; mais l'auteur du mémoire n°. 2, persistant dans sa manière de voir, annonce qu'il ne disparaît d'alcool, dans cette opération, que ce qui s'en perd par l'évaporation; enfin, suivant lui :

La fermentation alcoolique paraît bien être la continuation de la fermentation saccharine, et les mêmes agens qui convertissent l'amidon en sucre convertissent le sucre en alcool.

Il n'existe pas de ferments acétiques distincts; c'est-à-dire que ce sont encore les mêmes principes azotés qui transforment le sucre en alcool, qui servent à le convertir

en acide acétique; mais la fermentation acétique n'est pas une suite de l'alcoolique. Ce sont deux actions indépendantes, rivales, qui s'exercent quelquefois simultanément, mais toujours l'une aux dépens de l'autre. Si l'action des composés azotés sur le sucre est *lente, modérée*, incomplète, et a lieu à l'abri du contact de l'air, le sucre se convertit en alcool; il ne se produit pas d'acide acétique, et l'alcool ensuite n'est pas susceptible d'en former. Si au contraire l'action est *vive, rapide*, a lieu au contact de l'air et à l'aide d'une température élevée, le sucre se convertit en acide acétique. Si quelquefois les liqueurs, après avoir subi la fermentation alcoolique, éprouvent l'acétification, cela tient à ce que les levures en se décomposant plus complètement, sous l'influence de l'air et d'une température plus élevée, réagissent sur les principes sucrés que la première fermentation avait épargnés; mais l'alcool n'y entre pour rien.

Comme on le voit cette opinion hardie, contraire à la croyance de tous les chimistes, domine partout dans le mémoire n°. 2, semble ressortir de toutes les expériences qui y sont rapportées, et se retrouve dans toutes les conclusions. Dans la seconde partie de ce rapport, qui contiendra l'exposé et les conséquences des propres expériences de la commission, nous montrerons en quoi nos résultats s'accordent avec ceux de l'auteur ou peuvent en différer. Quant à présent, nous terminerons l'analyse du mémoire n°. 2 en faisant remarquer que loin que la lenteur et le peu d'activité de la fermentation soient favorables à l'alcoolification, et sa rapidité à l'acétification, il est constant que le contraire a lieu le plus souvent, et qu'il y a des fermentations très-vives et tumultueuses qui sont purement alcooliques. C'est plutôt et presque uniquement l'absence ou le contact de l'air qui détermine la fermentation à être alcoolique ou acétique; souvent même, malgré le contact apparent de l'air, la fer-

fermentation reste alcoolique, quand elle est vive et instantanée, parce que l'air est éloigné de la liqueur par l'acide carbonique produit : tandis que, lorsqu'elle est lente, elle devient toujours acétique, pour peu que l'air ait d'accès ; soit parce que l'alcool se transforme au fur et à mesure en acide acétique, soit parce qu'il s'établit un autre mode de réaction.

MÉMOIRE N^o. 4.

L'auteur de ce mémoire, après quelques considérations générales sur les diverses fermentations, nous expose que malgré la simplification du dernier programme, borné au seul fait de la transformation de l'alcool en acide acétique, il a pensé que ce serait entrer plus complètement dans les vues de la Société que de s'occuper des cinq questions du programme de 1826 ; mais, trouvant aussitôt que l'ordre de ces questions est peu rationnel, il s'occupe d'abord de la quatrième. Nous sommes loin de passer condamnation sur ce jugement ; mais nous croyons parfaitement inutile de défendre ici l'ancien programme de la Société et nous nous bornons à suivre l'auteur sur le terrain qu'il s'est choisi.

Quatrième question. *Quelle est l'influence de l'air dans la fermentation acide, etc.*

L'expérience de tous les jours a montré que lorsque le vin passe à l'aigre, dans un tonneau qui n'est pas entièrement plein, il s'y fait un vide et que l'air y rentre avec sifflement lorsqu'on y pratique une ouverture. On sait d'ailleurs, par l'art du vinaigrier, que le renouvellement de l'air est indispensable à la conversion du vin en vinaigre ; on a même constaté que le gaz restant dans les tonneaux éteint les bougies allumées ; ainsi rien ne paraît mieux prouvé que ce double fait : la présence de l'air est

indispensable à l'acétification du vin ; l'oxygène de l'air est absorbé et disparaît.

Cependant M. de Saussure pense qu'en réalité l'oxygène n'est pas absorbé, et qu'il se trouve remplacé par un égal volume d'acide carbonique ; et il explique l'absorption que l'on observe ordinairement, par la dissolution de l'acide carbonique dans la liqueur vineuse. Quant à M. Berzélius, partant des compositions connues de l'alcool et de l'acide acétique, il pose en fait l'impossibilité que l'oxygène enlève du carbone à l'alcool pour le convertir en acide acétique, et il attribue l'acide carbonique obtenu par Saussure, soit à la continuation de la fermentation alcoolique d'une partie de sucre non détruite, soit à un commencement de destruction de l'acide acétique. Du reste, M. Berzélius admet que l'alcool ne s'acidifie pas seul, quelque'étendu qu'il soit ; qu'il a besoin, pour éprouver cette transformation, de la présence d'un ferment ; que l'acide acétique lui-même peut servir de ferment ou de moteur à cette transformation ; que la substance mucilagineuse, nommée *mère de vinaigre*, est impropre par elle-même à l'acétification de l'alcool, et n'agit que par l'acide acétique qu'elle contient.

Enfin, quoique l'alcool soit le corps qui serve principalement d'aliment à la fermentation acide, M. Berzélius reconnaît que plusieurs autres matières sont susceptibles de subir l'acétification, sans fermentation alcoolique préalable ; telle est la gomme, et tel est même le sucre qui, sous l'influence de certains principes azotés peut se convertir directement en acide acétique. Toutes ces données que nous extrayons du sixième volume du *Traité de Chimie* de M. Berzélius, peuvent servir de résumé au mémoire n°. 4.

L'auteur cependant ne s'est pas cru dispensé d'appeler l'expérience à l'appui des résultats précédens. De l'alcool à 0,930 de densité a été agité continuellement, pendant

quinze jours, à une température de 30 degrés centigrades, dans un tube rempli de boules de verre soufflées; l'alcool n'a pas changé de nature et l'air n'a subi aucune altération.

Cependant, si l'on remplit le tube de copeaux de bois de hêtre, et qu'on recommence l'expérience, il se forme de l'acide acétique; l'air diminue de volume, et il faut en introduire de temps à autre en ouvrant le robinet. Si, après quelques jours, on analyse cet air, on n'y trouve que des traces d'acide carbonique et 0,18, 0,12, ou même moins d'oxygène.

Troisièmement, si l'on recommence l'expérience première avec les boules de verre, en ajoutant à l'alcool une très-petite quantité d'acide acétique, l'alcool se transforme en entier en cet acide, en moins de quinze jours, si l'on a soin de renouveler les surfaces.

L'auteur conclut de là que l'alcool seul ne se transforme pas en acide acétique;

Que, pour que cette transformation ait lieu, il faut de toute nécessité la présence d'une matière organique dont le rôle paraît être de former une petite quantité d'acide acétique; car celui-ci peut suffire pour que l'acétification de l'alcool continue par le contact de l'air.

Après avoir reconnu l'influence de l'air sur l'acétification de l'alcool, l'auteur se demande si, lorsque d'autres corps que l'alcool produisent de l'acide acétique, l'oxygène joue un rôle semblable à celui qui vient de lui être reconnu. Voici les faits qu'il a observés.

1°. La *gomme* parfaitement pure, dissoute dans l'eau, et exposée à 25 ou 30 degrés, ne devient pas acide.

2°. Si la *gomme* renferme un peu de *mucilage*, ou de *sucre*, ou qu'on y ait mélangé du *gluten* ou de la *levure*, elle passe bientôt à l'acidité. *L'action n'a pas lieu sans le contact de l'air*; en présence de celui-ci, elle a lieu; l'oxygène se trouve absorbé sans production sensible d'a-

cide carbonique, et la quantité d'acide acétique produite est d'autant plus considérable que celle d'oxygène absorbé est plus grande.

3°. Le lait, autre substance susceptible de s'acidifier, se conduit d'une manière toute différente, en ce sens qu'il s'acidifie sans le contact de l'air comme avec lui. A ce sujet, Schéele a fait une expérience qui a sans doute été mal rendue dans ses mémoires; car elle ne donne le résultat annoncé que dans des circonstances autres que celles où il est dit avoir opéré. Schéele dit donc, que si l'on remplit de lait frais une bouteille que l'on renverse dans un vaisseau plein de lait, et qu'on expose la bouteille, ainsi renversée à une chaleur qui surpasse un peu la température ordinaire de l'été, on trouvera, au bout de vingt-quatre heures, que non-seulement le lait se sera caillé, mais aussi qu'il a baissé dans la bouteille; et, deux jours après, le gaz méphitique qui se sera dégagé du lait en aura chassé la plus grande partie de la bouteille.

Nous avons répété deux fois cette expérience, sans obtenir le résultat annoncé. Le lait extérieur était très-sûr et offrait un caillot volumineux, mais bien séparé; le lait intérieur formait une seule masse tremblante et rougissait le tournesol, quoiqu'il fut moins acide que l'extérieur; il ne s'était développé aucune bulle de gaz. Le résultat de ces deux expériences a été que, par le moyen de la communication non interrompue entre le liquide extérieur et l'intérieur, celui-ci s'est acidifié de la manière qu'il le fait au contact de l'air, quoique moins complètement.

Mais si, comme l'a fait l'auteur du mémoire n°. 4, et comme nous l'avons expérimenté nous-mêmes (1), on

(1) Nous avons mastiqué, au col d'un flacon de cristal très-fort et de la contenance d'un litre, un robinet de cuivre; nous avons introduit dans le flacon olit.,77 de lait trait devant nous; contre l'opinion généralement reçue, ce lait n'offrait aucun indice d'acidité. Au robinet de

chauffe le lait dans le vide, à une température de 25 à 40 degrés centigrades, il s'aigrit fortement; le caséum est dur, grumeleux et bien séparé, et il se dégage une quantité de gaz qui équivaut aux $\frac{4}{10}$ du volume du lait. Est-ce le même acide qui se forme dans les deux cas? Est-ce l'acide acétique ou lactique? C'est ce que l'auteur du mémoire n'a pas constaté et ce que le temps ne nous a pas permis de faire.

L'auteur a tenté d'autres expériences qui pourront conduire à l'explication du singulier phénomène de l'acidification du lait dans le vide; c'est que le caséum délayé dans l'eau et le sérum qui en a été séparé s'acidifient à peu près autant que le lait entier, lorsqu'ils ont le contact de l'air, en absorbant de l'oxygène sans dégager sensiblement d'acide carbonique, tandis qu'ils ne s'acidifient que faiblement dans le vide. Ne paraît-il pas en résulter que l'acidification du lait dans le vide est due

cuiivre nous avons adapté un tuyau de plomb qui a été mis en communication avec une machine pneumatique, et nous avons fait le vide de manière à faire bouillir le lait pendant quelque temps. Lorsque nous avons eu la certitude morale qu'il ne pouvait y rester aucune particule d'air, nous avons fermé le flacon, l'avons renversé dans un vase plein d'eau, et l'avons porté dans une étuve chauffée de 30 à 45 degrés centigrades. A côté se trouvait le flacon de lait renversé dans un vase de lait ouvert dont il a été parlé plus haut. Après trois jours de séjour à l'étuve, nous avons trouvé le lait du flacon à robinet coagulé, et le caséum réuni à la surface comme une écume. Après deux autres jours, rien ne paraissant changé et le flacon étant refroidi, on a ouvert le robinet sous l'eau, et à l'instant une partie du lait a été chassée par l'expansion du gaz qui s'y trouvait comprimé. Ce gaz, non compris celui qui restait dissous dans le lait, occupait 0lit,31. Quant au lait, il offrait des caractères très-différens de celui qui s'était aigri à l'air. Celui-ci était simplement aigrelet; le caséum avait une saveur agréable, et, délayé dans l'eau, on en a retiré par le repos une crème excellente. Le lait aigri dans le vide offrait une odeur de beurre fort presque insupportable, rougissait fortement le tournesol, était âpre et désagréable au goût. Comme on le voit, tous les résultats sont différens, et il n'y aurait rien d'étonnant quand l'acide produit serait différent dans les deux cas.

à l'action réciproque de ces deux parties, ou plus exactement de la matière caséuse et du sucre de lait?

4°. D'après Fourcroy et Vauquelin, l'eau dans laquelle le gluten a fermenté transforme le sucre en acide acétique, sans fermentation, sans formation d'alcool et sans le contact de l'air. Suivant l'auteur, ces résultats sont exacts; le sucre disparaît en grande partie; la liqueur prend une odeur infecte; elle est très-acide; les alcalis en dégagent de l'ammoniaque; le produit de la distillation est acide; saturé par la potasse il produit un sel qui a les propriétés de l'acétate de potasse sali par une matière organique.

5°. La chair musculaire et la gélatine qui se putréfient dans l'eau sucrée donnent lieu aux mêmes phénomènes, ainsi que le prouvent les expériences de Leuchs. L'on sait encore que l'albumine végétale extraite du suc de pomme-de-terre par l'acide acétique exerce une action semblable, etc.

L'auteur termine cette section en résumant les faits qui s'y trouvent énoncés, dont les principaux sont toujours :

1°. Que l'acide acétique est produit par l'action de l'oxygène sur les principes de l'alcool;

2°. Que les liqueurs alcooliques ne donnent pas d'acide acétique dans le vide;

3°. Que l'oxygène de l'air en réagissant sur les principes de l'alcool ne produit pas d'acide carbonique;

4°. Que les liquides sucrés produisent de l'alcool avant de donner de l'acide acétique, à moins qu'ils n'aient le contact de l'air, auquel cas ils paraissent donner de l'acide en même temps que l'alcool; ou à moins qu'ils ne contiennent de l'albumine végétale, ou une matière animale putréfiée; car alors, même sans le contact de l'air, au lieu d'alcool, ils fournissent de l'acide acétique;

5°. Que la gomme, en contact avec du gluten ou de la

levure, produit de l'acide acétique, sans donner d'alcool, en absorbant l'oxygène de l'air ;

6°. Que diverses infusions végétales, l'eau qui a macéré sur des farines d'orge ou de blé, etc., donnent, sans produire d'alcool et en absorbant l'oxygène de l'air, de l'acide acétique ou lactique.

Deuxième question. *La formation de l'acide acétique est-elle toujours précédée de celle de l'alcool, etc. ?*

Cette question se trouve évidemment résolue dans les conclusions du paragraphe précédent ; l'auteur sera donc obligé de nous répéter ici ce qu'il a déjà dit ; mais on y retrouvera, qu'il nous soit permis de le dire, le même défaut de méthode et quelques contradictions qui pourront faire élever des doutes sur les résultats. Ainsi la question se trouvant nettement posée de cette manière : *la formation de l'acide acétique est-elle toujours précédée de celle de l'alcool ?* et paraissant d'ailleurs résolue négativement par les cinquième et sixième conclusions du précédent paragraphe, on ne voit pas pourquoi l'auteur se dit réduit à chercher à présent si, *dans l'acidification des substances végétales produisant de l'acide acétique ou lactique, il se forme en même temps de l'alcool.*

Pareillement, dans ce même paragraphe, l'auteur nous a dit que la gomme mêlée au mucilage, au gluten, à la levure, devient acide au contact de l'air dont l'oxygène se trouve absorbé, *mais que cette action n'a pas lieu sans le contact de l'air ;* et, dans la réponse à la seconde question, nous trouvons que la gomme traitée par la levure, le gluten ou le mucilage de lin, ainsi que d'autres substances, *ont été acidifiées sans le contact de l'air.* Ne pouvant décider quelle est la meilleure version, nous nous bornons à exposer les nouveaux faits qui nous sont annoncés.

L'auteur a placé *hors du contact de l'air*, à une température de 20 à 25 degrés, et toutes circonstances étant égales, un grand nombre de substances; après que l'acidification a eu lieu, il y a recherché l'alcool. Beaucoup ne lui en ont fourni aucune trace; mais il faut observer que, *dans presque tous ces cas*, l'acide obtenu présentait les caractères de l'acide lactique.

Sont dans ce cas, les liquides suivans :

Gomme traitée par la levure, le gluten ou le mucilage de graine de lin;

Les farines de froment, pois, haricots, orge;

Infusions de mauve, sureau, racine de guimauve, réglisse;

Sucs de pommes-de-terre, d'ognons, de carottes, choux, navets;

Les autres substances, à savoir :

L'amidon bouilli avec le gluten,

La vergeoise, la mélasse, le miel,

Le sucre avec le gluten, la gélatine, la gomme, le mucilage de lin, la levure,

Les raisins, les figues,

Les sucres d'ognons, de carottes, de navets, de choux, après qu'ils ont subi la fermentation alcoolique,

Ont fourni de l'alcool qui s'est transformé en acide acétique bien caractérisé par ses propriétés habituelles et jamais en acide lactique.

Ces résultats nous paraissent importans et la conséquence en semble facile à saisir; c'est que, toutes les fois que dans une liqueur acescente il n'y a pas production d'alcool, l'acide formé présente les propriétés de l'acide lactique; mais l'auteur en conclut au contraire qu'il est bien démontré que *la formation de l'acide acétique peut avoir lieu sans production préalable d'alcool*. Quant à nous, la seule expérience qui nous paraisse offrir ce dernier résultat est celle de Fourcroy et Vauquelin, dans

laquelle le sucre dissous dans de l'eau qui contient une substance azotée putréfiée se transforme immédiatement en acide acétique sans formation d'alcool et sans le contact de l'air; et encore pourrait-on remarquer que c'est là précisément un des moyens qui ont servi à M. Colin à transformer le sucre en alcool. (Voir les *Annales de Chimie et de Physique*, tom. 28, pag. 141.)

Première question. *Quels sont les phénomènes essentiels qui accompagnent l'acétification?*

Ce paragraphe ne contient rien qui ne soit connu ou qui ne se trouve déjà compris dans les précédens; aussi n'aurions-nous rien à en dire, si nous n'y trouvions une nouvelle expérience sur l'acétification de l'alcool par les copeaux de hêtre, dont les résultats sont présentés d'une manière si positive que nous sommes obligés de les faire connaître.

L'auteur a rempli un grand flacon de boules de verre et de copeaux de hêtre. Il a fait communiquer ce flacon, par le moyen d'un tube, avec un autre flacon semblable tubulé par le bas. Il a rempli l'un des deux à moitié avec de l'alcool à 18 degrés, et l'appareil étant bien fermé et exposé à une température de 35 à 38 degrés centigrades, il l'a retourné le plus fréquemment possible. Bientôt il s'est fait un vide dans l'appareil; on l'a remplacé par de l'air, il s'est formé de nouveau, et ainsi de suite plusieurs fois. Si on essaie l'air, lorsqu'il ne diminue plus de volume, on n'y trouve que des traces d'acide carbonique et l'oxigène qu'il renferme est réduit à 12 ou 10 pour cent. Alors on renouvelle l'air en entier, et les mêmes phénomènes se reproduisent *tant qu'il reste de l'alcool*. Les progrès de l'acétification sont d'autant plus prompts que l'on opère sur de plus grandes masses; après un temps suffisant l'alcool a disparu et se trouve changé en acide acétique.

Troisième question. *Quelles sont les substances qui peuvent servir de ferments pour l'acétification, etc.*

L'auteur commence par nous redire encore que l'alcool pur, même très-affaibli, ne se transforme pas en acide acétique par le contact de l'air; mais que la plus petite quantité d'une matière organique suffit pour le rendre propre à cette action; enfin que cette matière agit probablement en formant un peu d'acide acétique qui détermine à son tour l'acétification de l'alcool.

L'auteur examine ensuite l'action des ferments sur l'alcool et sur diverses substances acidifiables; mais, dans l'examen qu'il fait des travaux de ses devanciers, il commet pour la seconde fois l'erreur de dire qu'il résulte particulièrement des expériences de Cadet que l'alcool faible peut être facilement transformé en vinaigre par l'influence du mucilage, de la levure, de l'empois ou de l'extractif.

Cadet-Gassicourt, dans son excellent travail sur la fermentation acéteuse (*Ann. Chim.*, tom. 62, pag. 257), dit au contraire qu'il a vainement essayé de faire fermenter de l'eau alcoolisée en y ajoutant de la levure, en quelque proportion qu'il ait employé le ferment et l'alcool; mais qu'en ajoutant à ce mélange de l'extractif, du mucilage, ou de l'amidon bouilli, la fermentation s'établit, si l'alcool ne prédomine pas. D'où l'on pourrait présumer que la fermentation s'établit principalement entre la levure et l'extractif, le mucilage ou l'amidon, et que l'alcool s'y joint au plus comme auxiliaire, ou même y porte empêchement, si la proportion en est trop forte.

L'auteur du mémoire a fait de son côté un grand nombre d'essais d'acétification, dont il ne donne qu'un seul résultat; c'est la quantité d'oxygène restant dans l'air qui surnage le liquide. Mais ce résultat isolé nous ap-

prend peu de chose, et rien ne nous prouve que toutes les expériences aient produit de l'acide acétique. Au contraire nous sommes portés à croire, par exemple, que le mélange d'alcool et de levure n'a pu en donner, et que la disparition de l'oxygène de l'air a été due à la décomposition de la levure plutôt qu'à celle de l'alcool. Le restant du paragraphe se trouve rempli par un exposé d'expériences de Leuchs sur la fermentation alcoolique, et l'acétification de divers mélanges de sucre et de levure, avec de la gomme ou du sucre de lait, desquelles il semble résulter que ces deux dernières substances deviennent alors susceptibles d'éprouver les deux transformations précitées; ensuite par une note sur la mère de vinaigre, conforme à l'opinion de M. Berzélius, que cette substance n'agit qu'en raison de l'acide acétique qu'elle contient; enfin par l'exposition du procédé de M. Dingler pour fabriquer du vinaigre.

Cinquième question. *Établir en résumé une théorie de la fermentation acide, etc.*

L'auteur fait remarquer qu'en raison de la diversité des substances qui peuvent donner lieu à l'acétification, il n'y a pas lieu de produire une théorie qui s'applique à tous les cas, et il s'est seulement attaché à trouver l'explication de l'acétification de l'alcool. Il a tenté, à cet effet, plusieurs moyens, et il se croyait sur le point d'atteindre le but, lorsqu'un accident très-grave est venu interrompre ses travaux et le forcer de recourir à un autre procédé.

Profitant d'une observation de M. Sérullas, relativement à l'action de l'acide chlorique sur l'alcool, l'auteur a commencé par s'assurer que, pour convertir tout l'alcool en acide acétique par ce moyen, il fallait faire tomber l'alcool par petite quantité dans sept à huit fois son poids

d'acide chlorique concentré. L'expérience se trouvait donc répétée dans un long tube de verre, avec 15 grammes d'acide chlorique et 2 grammes d'alcool, lorsque, à peine la moitié de l'alcool se trouvait ajoutée à l'acide, une violente détonation se fit entendre; le tube fut brisé en mille parcelles et l'expérimentateur grièvement blessé aux mains et au visage. Ne pouvant employer ce moyen, et obligé de cesser pendant quelque temps ses travaux, l'auteur a dû se borner à déterminer la quantité d'acide acétique qui se forme, lorsqu'on acidifie l'alcool par l'intermède d'une petite quantité du même acide, que l'on retranche ensuite de celle qui a pu se produire. Mais cette expérience n'a pas été terminée, et véritablement nous doutons qu'elle eût pu fournir jamais le résultat désiré. L'auteur s'est donc enfin borné à transcrire le calcul atomique que donne M. Berzélius de la transformation de l'alcool en acide acétique. L'alcool égale $\text{O C}^2 \text{H}^6$; l'acide acétique = $\text{O}^3 \text{C}^4 \text{H}^6$; quand un atome d'alcool perd la totalité de son hydrogène, par l'oxidation aux dépens de l'air, et qu'on ajoute le restant O C^2 à un atome d'alcool non altéré, on obtient $\text{O}^2 \text{C}^4 \text{H}^6$, composé *qui n'a plus besoin que d'un atome d'oxygène* pour être transformé en acide acétique. Ainsi 2 atomes d'alcool et 4 atomes d'oxygène donnent naissance à un atome d'acide acétique et à 3 atomes d'eau, et toute l'opération se réduit à une oxidation.

CONCLUSION DU MÉMOIRE N°. 4.

L'auteur ne pense pas avoir suivi une fausse route en préférant l'ancien programme au nouveau qui laissait surtout de côté l'importante question de savoir si l'alcool est indispensable à la formation de l'acide acétique. Il remarque d'ailleurs que la question était résolue d'avance et qu'il n'a eu besoin (comme par le fait il s'est presque borné à le faire) que de vérifier les faits an-

noncés par ses devanciers. Il pense que c'est avec raison que l'on reproche aux Français de ne pas être au courant de ce qui se publie dans les pays étrangers, et nous rappelle à cette occasion la phrase suivante échappée à M. Berzélius, au sujet du concours sur l'acide sulfurique.

« Plus tard Doebereiner fit voir que l'acide fumant » forme avec les bases la même quantité de sel qu'il devait fournir par le calcul, en le considérant comme » anhydre. Dix ans après, lorsque la question était parfaitement résolue, la Société de Pharmacie en fit le » sujet d'un concours dont le résultat fut un travail de » Bussy, fort bon à la vérité, mais qui au fond n'apprit » rien qu'on ne sût déjà. »

Dans cette circonstance, on nous pardonnera de défendre la Société de Pharmacie. Nous répondrons donc d'abord à l'auteur du mémoire n° 4, que non-seulement la question générale de l'acétification n'était pas résolue avant le concours, mais qu'elle ne le sera pas encore après, malgré le progrès réel qu'elle en aura reçu; et pour ce qui est de l'acide sulfurique, quand un chimiste comme M. Berzélius s'est occupé spécialement de prouver que l'acide sulfurique ne pouvait exister sans eau (voir les *Annales de Chimie*, tom. 81, pag. 283), et lorsque l'autorité de son nom est telle en France qu'elle y contre-balançait les résultats postérieurs de Vogel de Bayreuth, et ceux peut être moins connus de Doebereiner, la Société de Pharmacie a pu croire que la question n'était pas entièrement jugée. Si d'ailleurs elle a eu tort de le penser, il faut bien le dire, ce n'était pas à M. Berzélius à le lui reprocher.

MÉMOIRE N°. 5.

L'auteur de ce mémoire, pour apprécier ce qui se passe dans l'acétification du vin, a rempli de rafles nou-

velles un tonneau défoncé de la contenance d'un hectolitre et l'a rempli ensuite aux sept huitièmes de moût de raisin, dont il a soutiré tous les matins un demi-litre qu'il versait sur les rafles. Lorsque la fermentation alcoolique fut achevée, la masse resta en stagnation pendant six jours, après lesquels elle s'échauffa de nouveau très-rapidement, et l'arrosage fut renouvelé trois fois par jours avec une plus grande quantité de liquide. huit jours après le liquide soutiré n'offrait encore aucune trace d'acidité, tandis que la surface était convertie en vinaigre. Depuis l'auteur a observé le même fait, non-seulement dans ses expériences, mais encore dans des foudres de vin passant à l'aigre. Toujours il a vu l'acidité commencer par la surface et descendre peu à peu jusqu'au bas; à tel point que plusieurs fois, du vin que l'on croyait complètement aigri par la forte odeur de vinaigre qui s'exhalait de la bonde, s'est trouvé bon, presque jusqu'à la fin, étant tiré par le bas.

Revenant à l'expérience première, lorsque l'acétification a été complète, les rafles se sont refroidies; mais, avant qu'elles le fussent entièrement, le vinaigre fut soutiré et remplacé par du vin; alors la rafle s'échauffa de nouveau, etc. Cette opération continuée pendant trois mois a produit 450 litres de très-bon vinaigre; et l'auteur pense qu'il aurait pu en fabriquer toute l'année avec le même succès, car la dernière opération fut encore plus prompte que les autres.

Les phénomènes observés dans cette expérience offrent une ressemblance si frappante, d'une part avec l'échauffement d'un grand nombre de substances qui, réunies en masse, condensent l'oxygène de l'air dans leur intérieur, et de l'autre avec la sur-oxidation couche par couche de plusieurs dissolutions métalliques, qu'il faut y voir une preuve que l'acétification du vin est bien due à la fixation de l'oxygène de l'air; conséquence que l'auteur a d'ailleurs

appuyée d'autres expériences faites comparativement dans des flacons fermés et dans des flacons ouverts.

L'auteur, une fois fixé sur ce point, a voulu s'assurer quelles étaient les parties du vin qui concouraient à l'acétification, et s'est cependant borné à faire quelques expériences sur l'alcool, en mettant ce liquide affaibli en contact avec de la levure, du gluten et du muscle de bœuf, sous des cloches pleines d'oxygène, d'air atmosphérique, d'azote et d'hydrogène, et en exposant le tout pendant quarante-cinq jours à une température de 25 degrés. Dans tous les cas les effets ont été nuls sous l'azote et l'hydrogène; sous les deux autres gaz, le résultat a encore été nul pendant un mois, ou jusqu'à ce que l'alcool eût été vaporisé presque en totalité. Alors seulement il y eut absorption, surtout sur l'oxygène, putréfaction du muscle et commencement d'acétification peu sensible du gluten et de la levure. Ces expériences étant peu favorables à l'opinion de l'acétification de l'alcool, l'auteur les a recommencées en maintenant à la surface de l'alcool, qui marquait 16 degrés et provenait du dernier produit de la distillation du vin, les ferments ci-dessus humectés. Alors il y eut, avec l'air et l'oxygène, une action beaucoup plus marquée, absorption continue et formation d'acide acétique.

A ces expériences en succèdent d'autres qui ont eu pour but de vérifier quelques-uns des résultats de Cadet, et par suite d'indiquer un procédé pour fabriquer du vinaigre avec de l'orge germé, du miel et de la pâte aigrie.

L'auteur donne ensuite des considérations générales dans lesquelles, partant de la supposition que c'est, dans tous les cas, l'alcool qui sert d'aliment à l'acétification, il admet que celle des eaux gommées et mucilagineuses est toujours précédée des fermentations saccharine et alcoolique, mais en quantité si minime à la fois, que nos moyens d'analyse ne peuvent en saisir les produits. Il

reconnaît cependant que cette sorte d'acétification offre une différence essentielle avec l'acétification du vin : c'est que, tandis que celle-ci a lieu couche par couche et de haut en bas, la première se produit également dans toute la masse du liquide.

Viennent après des observations pratiques sur la fabrication du vinaigre de vin, et l'auteur donne à ce sujet un résultat déjà anciennement annoncé, mais qu'il était utile de voir constater de nouveau. C'est qu'en ajoutant dans son procédé (un tonneau rempli de rafles de raisin) une certaine proportion d'alcool au vin ou au vinaigre (par exemple un litre d'esprit trois-six sur 6 litres de vin ou de vinaigre), il est arrivé à donner à son produit plus du double de la force du vinaigre d'Orléans.

L'auteur termine par un calcul qu'il croit propre à appuyer la théorie de la transformation de l'alcool en acide acétique, par l'absorption de l'oxygène; mais un peu de réflexion lui fera connaître le manque de justesse de ses chiffres et le portera sans doute à les retrancher de son mémoire.

DEUXIÈME PARTIE.

Expériences faites par la commission et résultat du concours.

L'acétification des substances organiques embrasse un grand nombre de phénomènes différens et ne paraît pas susceptible de recevoir une seule et unique explication. En ne considérant pour le moment que l'acétification de l'alcool, la question se trouve encore assez environnée de difficultés pour qu'il ne nous soit pas donné de la résoudre entièrement. Nous ne reviendrons donc pas sur les faits

curieux et encore inexpliqués de l'acidification du lait ; nous ne rappellerons pas davantage l'acidification immédiate des matières gommeuses ou amylacées, parce que, autant qu'on en peut juger par les faits connus, ces matières produisent un acide différent de l'acide acétique, toutes les fois qu'elles ne subissent pas au préalable la saccharification et la fermentation alcoolique ; nous nous renfermerons ainsi dans les termes du dernier programme de la Société, et nous examinerons successivement les diverses circonstances qui peuvent ou ne peuvent pas déterminer la conversion de l'alcool en acide acétique.

Premier fait. *Acétification directe de l'alcool.*

Malgré quelques assertions contraires, presque tous les chimistes s'accordent à dire que l'alcool pur ou étendu d'eau ne s'acidifie pas par le contact de l'air. Ce fait ressort également des expériences des auteurs des mémoires nos. 2 et 4, et nous l'avons vérifié dans les circonstances suivantes.

Nous avons mis dans un bocal de 12 litres fermé 8 livres de verre pilé et 4 onces d'alcool à 91 degrés centésimaux. Le bocal est resté pendant 43 jours exposé à une température de 8 à 15 degrés ; on a eu soin de l'agiter souvent, et comme d'ailleurs la quantité d'alcool était telle qu'il était tout employé à mouiller les surfaces du verre, il en est résulté qu'il s'est trouvé tout le temps, en couche mince, en contact avec l'air. Au bout de ce temps l'air n'était pas altéré et l'alcool ne donnait pas le moindre signe d'acidité avec la teinture de tournesol. On peut donc admettre, en raison de l'accord de tous les faits, que l'alcool pur ou étendu d'eau ne s'acidifie pas par le seul contact de l'oxygène ou de l'air.

Deuxième fait. *L'acide acétique peut-il déterminer la transformation de l'alcool en acide acétique ?*

C'est un fait qui ne peut être révoqué en doute que les vases qui ont contenu du *vinaigre*, ou qui ont déjà servi à le fabriquer sont plus aptes que d'autres à déterminer l'acétification des liqueurs vineuses. Quelques chimistes, M. Berzélius entre autres, en ont conclu que l'*acide acétique* était lui-même un ferment propre à déterminer la fermentation acide, et l'auteur du mémoire n°. 2 a tiré cette conclusion d'une de ses expériences : qu'une très-petite quantité d'acide acétique suffisait, avec le contact de l'air, pour transformer l'alcool lui-même entièrement en acide acétique.

Il existe cependant un fait contraire à cette conclusion ; c'est que de l'acide acétique ajouté au vin n'en détermine pas l'acétification (COLIN, *ann. chim. phys.*, tom. 28, p. 131). Quant à nous, deux expériences directes nous ont démontré que l'acide acétique n'opérait pas l'acétification de l'alcool.

Dans le même bocal de 12 litres dont il a déjà été parlé et qui contenait 8 livres de verre grossièrement pilé, nous avons mis 110 grammes d'alcool à 91 degrés centésimaux et 10 grammes d'acide acétique exigeant, pour son exacte neutralisation, 9,2 gram. de carbonate de potasse sec. L'expérience ayant été commencée le 31 décembre et continuée sous une température de 7 à 15 degrés, le 15 janvier on a extrait une portion d'air du bocal, en y vidant un flacon de 90 grammes d'eau. Cet air n'était que de l'air atmosphérique dans ses proportions normales, dilaté seulement par la vapeur de l'alcool. Le vase étant exactement refermé et exposé à une température de 30 degrés, il y est resté jusqu'au 27 janvier (12 jours) ; alors l'air examiné ne contenait pas d'a-

cide carbonique et le phosphore y indiquait exactement 21 centièmes d'oxygène. Le liquide a été séparé du verre pilé et celui-ci lavé avec soin jusqu'à cessation de toute acidité. La totalité de la liqueur additionnée de 9,2 gram. de carbonate de potasse sec a montré un indice d'alcalinité, dû sans doute à une faible perte d'acide acétique. Le liquide distillé une première fois à feu nu et le produit rectifié au bain-marie, ont donné 150 grammes d'esprit à 60 degrés centésimaux, ce qui répond à 99 grammes d'alcool à 91 degrés. Ce résultat accuse une perte de 11 grammes d'alcool qu'il nous est difficile d'expliquer autrement que par ce qui a pu en rester dans le résidu des deux distillations; car il est certain d'ailleurs qu'aucune portion n'a été convertie en acide acétique.

Autre expérience. Nous avons mis dans un flacon de 10 litres, muni d'un robinet par le bas, 20 livres de cristal cassé par morceaux; nous avons placé sur le flacon un entonnoir à robinet, bouché à l'émeri, et nous y avons versé un mélange de 656 grammes d'alcool faible et de 10 grammes d'acide acétique. Ce liquide marquait 17 degrés à l'aéromètre de Cartier (température 12 degrés centigrades). Ici cet instrument ne doit être considéré que comme un corps plongeant, marqué d'un trait à l'affleurement du liquide, dont ensuite la densité ne peut varier sans que le point d'affleurement soit changé. Or il est certain que cette densité variera si l'alcool se convertit en totalité ou partiellement en acide acétique.

L'appareil a été maintenu à une température de 25 à 40 degrés centigrades, pendant l'espace de 8 jours; le liquide tombait goutte à goutte de l'entonnoir sur les morceaux de verre, était soutiré par le robinet et reversé dans l'entonnoir, aussitôt qu'il avait fini de couler. Après les 8 jours d'expérience, le liquide ayant été refroidi à 12 degrés, marquait exactement 17 degrés de Cartier. En outre, 333

grammes, ou la moitié du tout, neutralisés par le carbonate de potase, en ont exigé un peu moins de 4 grammes, 2; c'est-à-dire que cette quantité de sel, préalablement dissous, ayant été ajoutée, le point de saturation s'est trouvé dépassé. Or les 5 grammes d'acide acétique qui auraient dû être contenus dans ces 333 grammes de liquide auraient exigé 4,6 gram. de carbonate; la différence en moins provient, sans doute, de ce que le cristal avait été lavé, avant l'expérience, avec de l'alcool à 17 degrés dont une petite partie mouillait sa surface et a un peu diminué la proportion de l'acide acétique.

Il est donc prouvé pour nous que l'acide acétique ne jouit pas de la propriété d'opérer l'acétification de l'alcool. Si, comme on n'en saurait douter, la mère du vinaigre ou les tonneaux qui ont servi à la fabrication du vinaigre, jouissent de la propriété d'accélérer l'acétification du vin, il n'est pas douteux qu'ils ne le doivent à quelqu'autre circonstance que la présence de l'acide acétique.

Troisième fait. Les copeaux de hêtre suffisent-ils pour opérer la conversion de l'alcool en acide acétique?

L'affirmation semblerait encore résulter des expériences de l'auteur du mémoire n°. 4; mais aucune des nôtres n'a pu nous donner le même résultat.

Première expérience. Le 15 février, nous avons mis dans un bocal de 4 pintes 2 onces de copeaux de hêtre neufs et 16 onces d'alcool à 15 degrés environ. Le bocal fermé d'un simple bouchon de liège a été mis à l'étuve, chauffé de 25 à 45 degrés et agité souvent. Le lendemain, étant refroidi à 15 degrés, le liquide marquait exactement 15 degrés de Cartier. Après 6 autres jours de séjour à l'étuve et d'agitation très-souvent répétée, le liquide n'avait pas varié en densité, et n'offrait d'ailleurs

aucun signe d'acidité. Abandonné à lui-même jusqu'au 11 mars, il a toujours présenté les mêmes résultats.

Deuxième expérience. Le 2 mars, nous avons mis dans un flacon de 4 litres, 4 onces de copeaux de hêtre, et, le flacon étant exposé dans une étuve à une température de 40 degrés, nous avons fait tomber sur les copeaux, goutte à goutte, 16 onces d'alcool à 17 degrés. L'alcool a été souvent soutiré par le bas du flacon et renversé dans l'entonnoir supérieur. Le 11 mars, la liqueur n'avait pas changé de densité et n'offrait aucun caractère d'acidité.

Troisième expérience. Le 15 février, nous avons fait bouillir des copeaux de hêtre dans l'eau pendant 2 heures; nous avons rempli de ces copeaux bien égouttés un flacon de 6 litres et nous y avons versé 2 litres d'alcool à 15 degrés, dans la vue d'enlever l'eau dont ils restaient imprégnés. Ce liquide ayant été retiré, nous l'avons remplacé par 500 grammes d'alcool à 15 degrés et 20 grammes d'acide acétique. Le flacon a été mis à l'étuve comme les précédents, et agité plusieurs fois dans la journée. Le lendemain, le liquide ayant éprouvé, par son mélange avec l'eau qui imprégnait encore les copeaux, toute l'augmentation de densité qui pouvait provenir de cette cause, nous l'avons pesé à l'aréomètre, par une température de 14 degrés centigrades; il marquait alors 14 degrés un quart à l'aréomètre. Après huit jours de séjour à l'étuve et d'agitation souvent répétée, il n'avait éprouvé aucune nouvelle variation de densité. Examiné le 11 mars, même résultat; de plus, le quart de toute la liqueur, ou 130 grammes, n'a demandé pour être neutralisé que 2,78 gram. de carbonate de potasse sec. Si la liqueur n'avait pas éprouvé d'affaiblissement dans son acidité, par son mélange avec le liquide qui imprégnait les copeaux, elle en aurait exigé 4,60 gram. La preuve d'ailleurs que cette diminution d'acidité était toute due au mélange que nous indi-

quons, c'est que le liquide neutralisé exhalait une odeur franche d'alcool, sans aucun mélange de celle de l'éther acétique.

Nous croyons pouvoir conclure de ces expériences que non-seulement les copeaux de hêtre seuls ne déterminent pas la transformation de l'alcool en acide acétique, mais encore que les copeaux additionnés d'acide acétique ne jouissent pas de cette propriété.

Quatrième fait. *La levure de bière détermine-t-elle la transformation de l'alcool en acide acétique?*

Cadet a émis l'opinion, fondée sur ses propres expériences, que la levure ne jouissait pas de la propriété d'acidifier l'alcool, et cependant l'auteur du mémoire n°. 4 lui a fait dire le contraire; lui-même assure avoir vérifié l'assertion de Cadet, c'est-à-dire, suivant lui, avoir transformé de l'alcool faible en acide acétique par le moyen de la levure; quant à nous, voici quels ont été nos résultats :

1°. Le 15 février, nous avons mis dans un flacon de 4 litres, imparfaitement bouché par un bouchon de liège, 12 onces d'alcool à 15 degrés, un once de levure et deux onces d'eau.

Nota. L'eau et la levure étaient restées pendant dix-huit heures dans l'étuve, afin d'y déterminer un commencement d'altération. Le mélange total a donné, à la température de 15 degrés, 13 degrés de Cartier un peu couverts. Papier de tournesol non rougi. Le flacon a été placé dans l'étuve chauffée à 40 degrés et agité très-souvent jusqu'au 21 février; alors la liqueur marquait exactement le même degré et ne rougissait pas davantage le tournesol. Le flacon a été abandonné à lui-même jusqu'aujourd'hui : même résultat.

2°. Le 18 février, par une température de 12 degrés,

nous avons mis dans un bocal de 4 litres, rempli de copeaux de hêtre, bouillis et séchés :

Alcool à 13 degrés et demi.	1 litre.
Levure.	2 onces.

Le mélange opéré, la liqueur ne marque plus que 12 degrés et demi à l'aréomètre; elle ne rougit pas la teinture de tournesol. Le bocal a été mis à l'étuve jusqu'au 22 février; la liqueur n'a pas varié en densité et n'a acquis aucune acidité. Le 11 mars, après 18 jours de séjour sur les copeaux, la liqueur au lieu d'acquies de la densité en a perdu; elle marque près de 13 degrés à l'aréomètre; mais il est facile de remarquer qu'elle est en grande partie éclaircie et que la levure s'est fixée sur les copeaux. Le tournesol est légèrement rougi; mais la liqueur n'offre aucune acidité au goût. Cette faible ascension paraît être le résultat de l'action exercée par la levure sur quelque principe extrait du bois.

3°. L'expérience première a été répétée avec du blanc d'œuf un peu avancé, au lieu de levure, et a donné le même résultat négatif.

Nous concluons, conformément aux expériences de Cadet et de l'auteur du mémoire n°. 2, que ni la levure, ni l'albumine animale, n'ont la propriété de convertir l'alcool en acide acétique.

Cinquième fait. *L'alcool ajouté ou contenu dans un liquide acétifiable se convertit-il en acide acétique?*

Tous les faits qui précèdent, joints à ceux relatés dans le mémoire n°. 2, semblent nous autoriser à conclure qu'aucun agent organique, employé isolément, ne jouit du pouvoir de convertir l'alcool en acide acétique. Nous pouvons ajouter qu'il en sera de même encore, sans doute, lorsqu'on emploiera ces agens deux à deux, pourvu

qu'ils ne soient pas susceptibles d'éprouver, par leur mélange, la fermentation alcoolique ou acétique. En un mot, selon toute les probabilités, on n'obtiendra d'acide acétique que lorsqu'on mettra en contact avec l'alcool, des substances qui en auraient produit sans lui. Alors il est bien naturel de se demander si, dans ce cas, l'alcool est superflu, ou si, entraîné par l'action chimique qui l'entoure, il concourt, pour sa part, à la formation de l'acide acétique; tel est le problème que nous avons à résoudre.

Nous pensons bien que l'on pourra nous dire encore que la question est déjà résolue, et qu'il n'est aucun chimiste qui doute, dans de semblables circonstances, de la conversion de l'alcool en acide acétique; mais ce n'est pas en adoptant sans examen les idées reçues que l'on avance les sciences, et l'auteur du mémoire n°. 2, en niant, dans tous les cas, l'acétification de l'alcool, aura plus servi peut-être à l'avancement de la question, par l'obligation où il nous a mis de l'examiner avec plus de soin, que tel autre qui se serait entièrement confié aux assertions de ses devanciers.

Il ne faut pas croire, cependant, que tous les chimistes aient été d'accord sur l'utilité de l'alcool dans la fabrication du vinaigre; indépendamment du résultat de Lowitz, déjà cité, on trouve encore que les expériences de Cadet sont bien loin d'être favorables à la conversion de l'alcool en acide acétique. Ainsi un mélange de sucre 10 parties, eau 70, levure $\frac{1}{2}$ part., ayant fourni un vinaigre dont 4 onces saturaient 6 grammes de potasse et fournissaient encore par l'évaporation 3 gros et demi de sirop; un semblable mélange, dans lequel la moitié du sucre était remplacée par de l'alcool, a produit un vinaigre alcoolique dont 4 onces ne donnaient plus que 1 gros de sirop et ne saturaient que 4 grammes de potasse. Par exemple encore, 15 parties de sucre, 70 d'eau et deux

tiers de partie de ferment, ayant donné un vinaigre très-sucré dont 4 onces saturaient 8 grammes de potasse, un autre mélange contenant 10 parties de sucre et 5 parties d'alcool a fourni un produit qui ne contenait ni sucre ni vinaigre, et qui fournissait à la distillation à peu près toute la quantité d'alcool ajoutée.

De ces expériences et d'autres encore qu'il serait trop long de rapporter, Cadet a conclu que l'alcool se convertissait très-imparfaitement en vinaigre, et nous avouerons que cette conclusion, jointe aux résultats tous négatifs du mémoire n°. 2, nous a fait penser un moment que l'alcool ne se transformait pas en acide acétique, au moins dans la fabrication du vinaigre artificiel; car nous voyons toujours les fabricans employer sous le nom de *ferment*, un mélange propre à former par lui-même une assez grande quantité d'acide acétique: d'un autre côté, nous séparions de ce fait l'acétification des liqueurs vineuses fermentées, dans lesquelles nous ne pouvions douter de la conversion de l'alcool en acide acétique, et nous nous trouvions ainsi entraînés vers l'idée de Fabroni que peut-être l'alcool existe, dans ces liqueurs, sous un état différent de celui d'alcool distillé et qui le rendrait plus propre à se convertir en acide acétique.

Mais nous avons été ramenés à d'autres idées par M. Mitscherlich qui, se trouvant à Paris, a bien voulu nous dire que dans beaucoup de villes d'Allemagne on ne fabrique pas autrement le vinaigre qu'en faisant couler lentement d'un réservoir, par le moyen d'une corde de chanvre, dans des tonneaux fermés, un mélange d'alcool à 54 degrés centésimaux une partie, d'eau 9 parties, et d'un ferment quelconque (soit de l'extrait de pomme-de-terre), dont la petite quantité est loin de pouvoir représenter l'acide acétique produit. Ces tonneaux sont munis de tubes au moyen desquels on y entretient un courant d'air non interrompu, et la fixation de l'oxygène en

est tellement accélérée que la température s'élève rapidement de 10 à 30 degrés ; mais on la fixe à 20 environ, pour la meilleure réussite de l'opération, en fermant une partie des tubes qui apportent l'air. Cette opération peut donc être regardée comme une véritable combustion.

Pensant, d'après ce qui précède, que la meilleure proportion d'alcool était celle qui venait de nous être indiquée, nous avons voulu nous assurer, au préalable, si la distillation pouvait la représenter exactement : nous avons donc mêlé 100 grammes d'alcool à 54 degrés centésimaux (20 degrés de Cartier) et 900 grammes d'eau, le mélange marquait sensiblement 5,4. Un litre de cette liqueur a été distillé au tiers ; le produit marquait 16,2, ce qui revient toujours à 5,4 pour litre ; ainsi la distillation avait eu lieu sans perte.

Première expérience, *sur le sucre*. — Nous avons pris un flacon de 12 pintes à trois tubulures, dont une supérieure, une inférieure et la troisième latérale, située au tiers de la hauteur. Nous avons rempli ce flacon de copeaux de hêtre et y avons versé le mélange suivant :

Sucre.	7 onces.
Levure.	2
Eau.	61
	<hr/>
	70

Le 11 mars le flacon a été placé dans une étuve chauffée de 20 à 35 degrés, et nous y avons facilité l'entrée de l'air au moyen d'une entaille faite au bouchon de la tubulure latérale ; de plus le vase était agité et l'air une fois renouvelé tous les jours. Cette expérience a été continuée jusqu'au 27 mars, époque à laquelle l'apparition du choléra nous a forcés d'interrompre tous les travaux étrangers à ceux qu'il réclamait de nous. Le flacon a cependant encore été chauffé jusqu'au 2 avril, puis abandonné tout-à-fait jusqu'au 22 suivant. Alors la liqueur filtrée avait

la même pesanteur spécifique que l'eau distillée, n'offrait qu'un faible goût de vinaigre, ne laissait que 0,0096 de résidu par l'évaporation et n'exigeait que 0,0057 de carbonate de potasse sec pour être neutralisée; dans cette singulière expérience, le sucre, l'alcool, l'acide acétique, presque tout avait disparu.

Deuxième expérience, *sur le sucre et l'alcool*. — Cette expérience faite dans les mêmes circonstances que la précédente a offert des résultats non moins inattendus.

Le mélange contenait :

Sucre.	7 onces.
Alcool à 54 degrés.	7
Levure.	2
Eau.	54
	<hr/>
	70

Le 22 mars, le liquide filtré n'a laissé par l'évaporation que 0,0072 d'extrait solide et n'a exigé que 0,00166 de carbonate de potasse pour sa saturation; mais il possédait une richesse alcoolique de 10,66, c'est-à-dire presque exactement le double de ce que nous en avons ajouté. Tout ce qu'on peut conclure de ces deux essais qui ne sont pas sans ressemblance avec ceux de Cadet, c'est que l'acétification du sucre est sujette à de trop grandes variations pour qu'on puisse en rien conclure sur la part que l'alcool ajouté peut prendre à la production des résultats.

Troisième expérience, *Alcool et suc de pommes-de-terre*. — Le 5 mars nous avons mis dans un très-grand flacon de Woulf, rempli de copeaux de hêtre, le mélange suivant :

Suc exprimé de pommes-de-terre.	200 grammes.
Alcool à 54 degrés.	200
Levure.	16
Eau.	1584
	<hr/>
	2000

Deux tubulures supérieures n'étaient fermées que par des bouchons percés, et la troisième portait un entonnoir à robinet d'où le liquide tombait peu à peu sur les copeaux; mais après plusieurs jours nous avons simplement versé par la tubulure une pinte de liquide, soutiré tous les jours par le bas du flacon. Cette expérience ayant été commencée à la température moyenne de l'air, le mélange n'a paru ni s'échauffer ni s'acidifier. Chauffé alors à 35 ou 40 degrés, ce n'est que le quatrième jour que nous avons observé dans les copeaux une odeur très-marquée d'éther acétique, tandis que la liqueur soutirée offrait des marques de putridité. Celle-ci a disparu ensuite à mesure que l'acétification a fait des progrès; l'opération a d'ailleurs été interrompue le 27 mars et terminée seulement le 22 avril. A cette époque, la liqueur avait une odeur de vinaigre éthérée et une saveur acide franche; elle saturait 0,0222 de carbonate de potasse et n'accusait que un tiers de degré de richesse alcoolique. Or la quantité de carbonate alcalin employé à la saturation indique environ 32 grammes d'acide acétique anhydre pour les 2000 grammes de liqueur, c'est-à-dire beaucoup plus évidemment que la quantité de matière solide contenue dans les 200 grammes de suc de pomme-de-terre. Cette circonstance, jointe à la disparition presque complète de l'alcool, ne nous permet pas de douter que ce corps n'ait servi de sa propre matière à la production de l'acide acétique, et c'est ce qu'il s'agissait de prouver.

Quatrième expérience, *avec l'orge fermenté*. — Nous avons pris 2 kilogrammes d'orge entier que nous avons fait écraser dans un mortier; nous l'avons fait infuser pendant 12 heures dans 16 kilogrammes d'eau chaude, nous y avons ajouté 8 onces de levure de bière et nous avons couvert le vase pendant 12 heures, pour laisser la fermentation alcoolique s'opérer. Alors on a passé la liqueur à travers un carré de laine.

Nous avons mis dans un baril à miel vide, et préalablement imprégné de vinaigre,

De cette liqueur d'orge fermentée.	3 ^k ,600
Eau pure.	400
	<hr/> 4 ^k ,000

Le baril fermé d'une toile et d'un épais couvercle de bois a été mis à l'étuve depuis le 19 mars jusqu'au 29. Alors la liqueur passée à travers un linge a été conservée jusqu'au 22 avril. Cette liqueur filtrée avait une saveur acide assez franche et n'exigeait cependant pour sa saturation que 0,0066 de carbonate de potasse; elle donnait par l'évaporation 0,01 d'un extrait acide; enfin elle fournissait à la distillation 0,1 d'un produit d'une odeur qui aurait pu faire croire à la présence de l'alcool, mais dont la pesanteur spécifique ne différait pas sensiblement de celle de l'eau distillée.

Sixième expérience. — Liqueur d'orge fermentée.	3 ^k ,600
Alcool à 54 degrés. . . .	400
	<hr/> 4 ^k ,000

Cette expérience a été conduite comme la précédente. Le vinaigre qui en est provenu était plus acide, filtrait plus facilement et se conservait mieux. Il exigeait 0,0218 de carbonate de potasse pour sa saturation, fournissait 0,02 d'extrait acide par l'évaporation et ne possédait que 0,26 de degré de richesse alcoolique. Ces résultats nous paraissent prouver encore que l'alcool contribue de sa propre substance à la production de l'acide acétique.

Septième expérience, *acétification du vin*. — Nous avons pris du vin rouge du midi (de Bandols près de Toulon), afin d'éviter le dégagement d'acide carbonique contenu en plus grande abondance dans les vins du nord. 10 litres de ce vin, neutralisés par la soude caustique,

ont produit 3 litres, 33 d'un esprit marquant 35,9 degrés centésimaux, ce qui donne 11,96 pour la richesse du vin en alcool absolu.

Une partie du résidu de la distillation a été traitée par le charbon animal qui n'a pu la décolorer entièrement. Le liquide a été évaporé en consistance de miel et traité par l'alcool; celui-ci évaporé a laissé un résidu sirupeux, d'une saveur piquante et sucrée qui, étendu d'eau et additionné de levure, a subi la fermentation alcoolique et a dégagé de l'acide carbonique. Ce résultat nous montre, conformément à l'opinion de M. Berzélius, d'où peut provenir le gaz carbonique produit pendant l'acétification, même avec des vins qui n'en contiendraient pas sensiblement en dissolution.

10 litres du même vin ont été introduits dans une dame-jeanne de 40 litres, placée dans une étuve et communiquant au dehors avec un grand flacon vide et avec une cloche placée sur une cuve à eau, dont la surface avait été recouverte, dans la cloche, par une couche d'huile d'olives, afin de s'opposer à l'absorption de l'acide carbonique. La température de l'étuve a été portée de 13 degrés 5, où elle était d'abord, à 25 degrés, et maintenue ainsi du 24 décembre au 18 janvier (25 jours). Alors le thermomètre étant retombé à 13 degrés et demi, le volume de l'air se trouvait très-légèrement augmenté. 100 parties de cet air analysées par la potasse caustique et ensuite par le phosphore, ont donné :

Acide carbonique.	4	
Oxigène.	19	19,76
Azote.	77	80,24
	<hr/>	<hr/>
	100	100,00

Ainsi il s'était produit plus d'acide carbonique qu'il n'y avait eu d'oxigène absorbé, et la quantité de celui-ci

était d'ailleurs si petite que le vin n'en était pas sensiblement altéré. On peut conclure de cette expérience que la production de l'acide carbonique est indépendante de l'acétification du vin.

Ne pouvant espérer d'aigrir le vin de cette manière, nous l'avons remis dans l'étuve, en bouchant simplement la bouteille de son bouchon de verre, l'agitant souvent et l'ouvrant tous les jours pendant un instant; elle est restée ainsi soumise à la température de 25 degrés depuis le 18 janvier jusqu'au 6 février (19 jours); alors le vin rougissait bien le tournesol; mais était loin de pouvoir passer pour du vinaigre. Nous l'avons saturé par la potasse et distillé; nous en avons retiré 3,33 litres de liqueur marquant 26,1 degrés centésimaux, dont le tiers, ou 8,7, représente la richesse alcoolique du vin faiblement aigri. Ainsi ce liquide avait perdu 3,26 d'alcool, sans compter celui qui a dû provenir de la fermentation du sucre. Contrairement aux résultats annoncés par l'auteur du mémoire n°. 2, nous ne pouvons donc pas douter que l'alcool ne disparaisse pendant l'acétification du vin.

Conclusions.

Le sujet qui nous occupe est loin d'être épuisé; mais si la commission s'est crue appelée à vérifier les principaux faits annoncés dans les mémoires soumis à son examen, elle n'a pas pensé qu'elle fût dans l'obligation de résoudre elle-même la question dans toute son étendue, et notamment de faire les expériences nécessaires pour savoir de quelle manière l'oxygène de l'air agit pour convertir les liqueurs vineuses en acide acétique; car on ne peut se dissimuler que l'explication donnée par M. Berzélius ne doive être regardée comme

une simple spéculation, tant que les poids et la balance ne seront pas venus lui donner leur appui.

L'auteur du mémoire n°. 4 a bien compris que là se trouvait la décision de la question; mais sa première expérience eût-elle aussi bien réussi qu'elle a été désastreuse pour lui, nous doutons qu'elle eût été bien concluante; car rien ne prouve que l'acide chlorique agisse nécessairement sur l'alcool de la même manière que l'oxygène de l'air sur un liquide alcoolique; et, quant à la seconde, nous nous croyons autorisés à dire que le temps seul n'aurait pas suffi pour la conduire à bonne fin, et que la conversion de l'alcool en acide acétique ne peut s'effectuer par ce moyen.

En réfléchissant d'ailleurs à la complète inaltérabilité de l'alcool à l'air, tant qu'il ne se trouve pas en contact avec des matières organiques *en fermentation*, on se demande si, *dans ce cas*, c'est bien sur lui directement que se porte l'oxygène, et s'il ne serait pas possible que ce principe se fixât plutôt sur quelqu'autre corps moins stable, ou plus avide d'oxygénation, de manière à produire par exemple de l'oxide de carbone, dont, en effet, le double des élémens réuni à ceux de l'alcool forme exactement de l'acide acétique. Quoi qu'il en puisse être de cette idée, rien ne nous prouve que, dans tous les cas, la conversion de l'alcool en acide acétique soit le résultat de son oxygénation directe. La théorie de l'acétification n'est donc pas encore complètement résolue.

Mais ce qui nous paraît l'être dès à présent, et ce qui ressort surtout des expériences de la commission, c'est non-seulement que l'alcool seul ne s'acidifie pas à l'air, mais encore que la présence d'un assez grand nombre de substances organiques ne suffit pas pour opérer cette conversion, à moins que du mélange de ces substances il ne résulte une action chimique et un ébranlement de molécules qui alors détermine l'acétification de l'alcool.

Ainsi, pour appliquer cette idée à un fait bien connu, nous dirons que ce n'est pas seulement, comme on l'a cru jusqu'ici, l'entière précipitation de la matière azotée ou du ferment qui empêche les vins vieux de passer à l'acétification, et ce n'est pas seulement de la matière azotée qu'on leur restitue lorsqu'on les fait passer sur des feuilles de vigne ou des rafles de raisin, afin de les rendre propres à s'acidifier; on leur restitue alors un mélange de corps fermentescibles. En d'autres termes, ce n'est pas le ferment qui détermine l'acétification de l'alcool, c'est le ferment agissant sur des corps sucrés, et produisant la fermentation alcoolique; mais pour que cette action ait lieu avec avantage, il faut, ainsi que l'a entrevu l'auteur du mémoire n°. 5, que la fermentation alcoolique, devenue insensible par l'épuisement de la plus grande partie des matières qui lui servaient d'alimens, soit ranimée par l'élévation de la température et par les autres circonstances favorables dont on l'entoure.

En résumé, aucun des concurrens n'a complètement résolu la question. L'auteur du mémoire n°. 2 nous a montré, contre l'opinion de plusieurs chimistes, que l'alcool mis en contact isolément avec un grand nombre de matières organiques ne se transforme pas en acide acétique; mais il s'est abusé lorsqu'il a pensé qu'il en était de même dans tous les cas, et que l'alcool était tout-à-fait étranger à l'acétification : l'auteur du mémoire n°. 4 s'est abusé en sens contraire, suivant nous, lorsqu'il a cru avoir acidifié l'alcool par le seul intermède de l'acide acétique, du bois de hêtre, ou de la levure, et lorsqu'il a supposé que la plus petite quantité de matière organique suffisait pour déterminer cette acétification. L'auteur du mémoire n°. 5 a pour lui d'avoir le mieux décrit les phénomènes qui se passent dans l'acétification du vin; d'avoir rendu palpable la manière graduée dont l'oxygène de l'air agit sur le liquide acétifiable, enfin d'avoir

confirmé un fait qu'il était utile de prouver de nouveau , après les doutes émis sur la conversion de l'alcool en acide acétique : c'est qu'on augmente considérablement l'acidité du vinaigre lorsque , les autres circonstances étant favorables d'ailleurs , on ajoute au vin une certaine proportion d'alcool ; mais il faut ajouter que ce mémoire est inférieur aux deux précédens sous beaucoup d'autres rapports. Aucun des concurrens , du reste , n'a prouvé , par l'accord de l'expérience avec le calcul atomistique , de quelle manière s'opérait l'acétification de l'alcool ; néanmoins la commission , prenant en considération les nombreux essais qu'ils ont tentés , et l'utilité qui résultera toujours pour la science de la publication de leurs travaux , propose d'accorder à chacun des auteurs des mémoires n°. 2 et n°. 4 une médaille de la valeur de 400 fr., et une de 200 fr. à l'auteur du mémoire n°. 5. Elle ne pense pas qu'il y ait lieu à récompenser l'auteur du mémoire n°. 1.

SUPPLÉMENT

AU RAPPORT DE LA COMMISSION DES PRIX.

MESSIEURS,

Dans votre dernière séance, après avoir entendu la lecture du rapport de la commission des prix, plusieurs membres ont pensé que les expériences qui tendaient à établir la non-transformation de l'alcool en acide acétique, dans plusieurs circonstances données, n'avaient peut-être pas été assez répétées, et il fut décidé qu'elles le seraient encore. A cet effet, M. Pelletier a été adjoint à la commission; mais si nous devons nous applaudir d'avoir obtenu le concours de notre savant confrère, nous avons à déplorer d'avoir été privés, par un malheur irréparable, de l'appui de M. Sérullas, dont le zèle et la haute capacité ne s'étaient jamais démenties. Nous pouvons ajouter que les faits antérieurement déterminés, lorsqu'il faisait partie de la commission, se trouvent confirmés par ceux dont nous allons maintenant vous entretenir.

Premier fait. *Alcool à 18-degrés et copeaux de hêtre.*

Le 22 mai, nous avons mis dans un flacon bouché à l'émeri des copeaux de hêtre avec une quantité indéterminée d'alcool à 18 degrés; ce flacon a été abandonné à la température ordinaire de l'air jusqu'au 11 juin; à cette époque l'alcool rougissait, mais très-faiblement, le papier de tournesol.

Le 22 mai pareillement, nous avons mis dans un flacon bouché à l'émeri, de 2 litres $\frac{1}{2}$, rempli de copeaux de hêtre, 200 grammes d'alcool à 18 degrés; ce flacon a été bouché, cacheté et mis dans un étuve de d'Arcet qui a été entretenue à une température de 40 à 50 degrés centigrades, sans interruption jusqu'au 11 juin. Le flacon a été ouvert tous les deux jours afin de renouveler l'air, et agité souvent dans l'intervalle.

Le 11 juin, c'est-à-dire vingt jours pleins après le commencement de l'expérience, l'alcool rougissait bien sensiblement le tournesol, mais n'avait aucune saveur acide; 100 grammes ont exigé pour être neutralisés $0^{\text{sr}},14$ de carbonate de potasse sec répondant à $0^{\text{sr}},104$ d'acide acétique.

Ce résultat offre une légère différence avec ceux précédemment obtenus par la commission, ce qui tient sans doute à la différence des bois employés. Les premiers copeaux employés par la commission avaient été enlevés exprès sur une pièce de bois de hêtre; ils étaient blancs, ne fournissaient par l'eau qu'une très-petite quantité d'un extrait qui offrait une saveur et une odeur singulièrement marquées de vanille; ils ne communiquaient à l'alcool, aucun caractère d'acidité, même après sept jours d'exposition à une température de 25 à 40 degrés centigrades.

Les copeaux que nous a fait remettre l'auteur du mémoire n°. 4 étaient rougeâtres, et communiquaient à l'alcool une couleur plus foncée que les premiers et une faible acidité. Est-il donc étonnant qu'après vingt jours d'exposition à une température de 40 à 50 degrés ils aient communiqué à l'alcool une acidité plus marquée? La matière extractive du bois, placée dans de pareilles circonstances, n'est-elle pas capable de produire seule cet effet, et l'acide produit est-il bien de l'acide acétique? Mais, cet acide fût-il de l'acide acétique, le résultat ob-

tenu n'en serait pas moins contraire à ceux annoncés par l'auteur du mémoire n°. 4; car suivant lui cette petite quantité d'acide aurait dû suffire pour transformer l'alcool *tout* entier en acide acétique, et nous en avons trouvé 1 décigramme sur 100 grammes de liquide!

Il est une circonstance, cependant, commune aux expériences suivantes, et qui aurait pu faire croire dans toutes à une grande absorption d'oxygène et à une formation considérable d'acide acétique: presque chaque fois que nous ouvrons les flacons bouchés à l'émeri, après deux ou trois jours de séjour à l'étuve, l'air pesait avec force sur le bouchon et faisait effort pour y rentrer. Il devient évident, par le résultat même des expériences, que cet effet provenait seulement de ce que l'air des flacons, lorsqu'il se trouvait exposé à une température de 40 à 50 degrés, poussait le bouchon de dedans au dehors et le soulevait assez pour s'échapper; tandis que, par le refroidissement, l'air extérieur pressait au contraire le bouchon de dehors en dedans et s'opposait à sa propre rentrée.

Deuxième fait. *Alcool à 18 degrés et acide acétique.*

Le 22 mai, nous avons mis dans un flacon bouché à l'émeri 200 grammes d'alcool à 18 degrés et 10 grammes d'acide acétique tiré du verdet; ce bocal a été chauffé comme le précédent, jusqu'au 11 juin. Alors nous avons saturé, d'une part, 10 grammes du même acide par le carbonate de potasse sec, ils en ont exigé 7^{gr},3; d'une autre part, nous avons neutralisé 105 grammes, ou la moitié de la liqueur alcoolique, par le même sel: il en a fallu 3^{gr},53, dont le double = 7,06; différence en moins, en carbonate, 0^{gr},24, équivalant à 0,18 d'acide acétique.

Ainsi, loin d'avoir obtenu la preuve d'une production d'acide acétique, nous avons un déficit apparent de 0^{gr},18,

qui s'explique facilement par la production d'éther acétique qui avait eu lieu. Il aurait fallu sans doute, pour détruire toutes les objections, distiller le liquide neutralisé par la potasse, afin d'obtenir l'éther acétique mêlé seulement à l'alcool, décomposer le premier par la potasse caustique en excès et obtenir ensuite, d'une part, tout l'alcool par la distillation, et de l'autre l'acide acétique en décomposant l'acétate par l'acide sulfurique; mais nous devons dire que la personne la plus intéressée à prouver la formation de l'acide acétique a jugé l'expérience inutile, et, dans tous les cas, il y aurait eu trop loin de la production possible de quelques atomes d'acide acétique au résultat annoncé de l'entière conversion de l'alcool en acide acétique; l'expérience n'a donc pas été faite.

Nous avons aussi répété l'expérience précédente en employant de l'acide acétique retiré du bois en place d'acide du verdet (alcool à 18 degrés 200 grammes, acide acétique 10 grammes). 10 grammes de cet acide retiré du bois ont exigé pour leur saturation 4^{sr}.735 de carbonate de potasse sec; et, après les vingt jours d'expérience, 105 grammes, ou la moitié du mélange alcoolique, n'en ont exigé que 1 gram. 907, dont le double égale 3^{sr}.814: différence en moins sur la première quantité 0,921, répondant à 0,681 de perte apparente en acide acétique.

Enfin, après quelques jours de durée des essais précédens, nous avons pensé que la différence des flacons fermés mis en usage par l'auteur du mémoire n°. 4, avec les flacons ouverts que la commission avait employés dans plusieurs de ses expériences antérieures, pourraient apporter quelque différence dans les résultats. En conséquence, nous avons placé dans la même étuve que les autres flacons un bocal de 3 litres, à ouverture assez large, imparfaitement bouché par un bouchon de liège, et contenant 300 grammes d'alcool à 18 degrés, additionnés de 15 grammes d'acide du verdet. 105 grammes du mélange, neutralisés le 11 juin, ont exigé 3 gram. 92

de carbonate de potasse sec, ce qui, en supposant que la liqueur n'eût rien perdu par l'évaporation, donnerait 11,76 de carbonate pour 315 gram. de liqueur, et offrirait un excès de carbonate de 0^{gr},81 (15 grammes d'acide acétique n'en saturant que 10^{gr},95). Or cet excès de carbonate répondrait à un excès d'acide acétique de 0,599; mais nous avons vérifié que la liqueur alcoolique avait perdu 25 grammes par l'évaporation, et cette perte doit évidemment et presque exclusivement porter sur l'alcool, l'acide acétique étant beaucoup moins volatil et l'éther acétique étant en trop petite quantité pour que ce qui peut s'en perdre puisse influencer beaucoup sur le résultat. Alors, 105 grammes de la liqueur essayée saturant 3 gram. 92 de carbonate de potasse, la totalité de cette liqueur, pesant 290 grammes n'en aurait saturé que 10 gram. 82, ce qui offre encore une perte apparente d'acide acétique.

Nous croyons pouvoir conclure de ces expériences, faites dans des circonstances que l'auteur du mémoire n°. 4 a déterminées lui-même, que ni les copeaux de hêtre, ni l'acide acétique, aidés d'une température plus ou moins élevée et du contact de l'air, n'ont la propriété d'opérer la transformation de l'alcool en acide acétique.

Nous avons donc acquis une nouvelle assurance que ce chimiste s'est abusé sur deux des résultats principaux de son mémoire; nous croyons cependant ne devoir rien changer aux précédentes conclusions de la commission qui sont d'accorder une médaille de la valeur de 400 francs à chacun des auteurs des mémoires n°. 2 et n°. 4, et une médaille de 200 francs à l'auteur du mémoire n°. 5.

Les conclusions de ce rapport ayant été adoptées par la Société de pharmacie, dans sa séance du 13 juillet 1832, les auteurs des mémoires n°. 2, 4 et 5 se sont fait connaître; ce sont MM. BOUCHARDAT, docteur en médecine, GAULTIER DE CLAUDRY, professeur de chimie, et AUBERGIER, pharmacien à Clermont (Puy-de-Dôme).

 MÉMOIRE N°. II.

MÉMOIRE

SUR

L'INFLUENCE DE L'ALCOOL

DANS L'ACÉTIFICATION.

PAR M. BOUCHARDAT,

DOCTEUR EN MÉDECINE,

EX-PHARMACIEN INTERNE DES HÔPITAUX CIVILS DE PARIS.

 Nil tam difficile est quin quaerendo investigari possit.

Quand on travaille dans les sciences d'observation, rien n'est plus fatal que d'entreprendre un sujet avec des idées et des théories préconçues; il est cependant des explications qui, données par les maîtres de l'art, sanctionnées par le temps, répétées par tous les organes de la science, acquièrent un tel degré d'importance que l'esprit même le plus sceptique ne peut se défendre de les adopter et de se laisser diriger par elles.

Lorsque la Société de pharmacie proposa aux chimistes d'étudier avec précision la fermentation acide, il est une partie de la question qui paraissait à l'avance parfaitement résolue.

Depuis Stahl tous les auteurs ont répété que l'alcool

se transformait en vinaigre; d'après les expériences de Rozier tous les chimistes antiphlogistiques les plus célèbres, et Lavoisier est à leur tête, s'accordèrent pour dire que l'acétification n'était que l'oxigénation de l'alcool; des expériences ne manquaient pas pour confirmer cette manière de voir : parmi les plus remarquables nous citerons celles d'Héber de Berlin, qui annonce (*Ann. chim.*, t. 30) avoir fabriqué du vinaigre en exposant pendant un mois à une température convenable quatre parties d'alcool rectifié et soixante-douze parties d'eau; Cadet (*Annal. chimiq.*, juin 1807), qui vit dans ses fermentations acides l'alcool augmenter la quantité réelle d'acide acétique. Quand on ajoute à cela, ce qui est universellement répété, que l'alcool disparaît quand le vin se change en vinaigre, que presque toute l'Allemagne n'emploie que du vinaigre d'esprit, que cette fabrication a pénétré dans plusieurs de nos départemens, il paraît impossible de ne pas croire que l'alcool est l'élément essentiel de la fermentation acide.

Telle était notre conviction lorsque nous avons commencé nos expériences sur le sujet que nous allons traiter. Nous pensions que toute la difficulté était de se placer dans des circonstances assez simples pour nous permettre de régulariser l'observation de phénomènes connus.

Pour arriver à ce but nous fîmes de nombreuses expériences pendant plusieurs années; mais plus nous mettions de persistance à vouloir établir la théorie que nous avions adoptée, plus les faits que l'inflexible expérience venait nous découvrir semblaient s'y opposer. Telle était notre position, lorsque le terme de rigueur de janvier 1830 arriva; nous rédigeâmes à la hâte notre mémoire; il fut remis au secrétariat de la Société, portant l'empreinte de notre hésitation, et de la promptitude obligée de sa rédaction. Dans notre intérêt et dans celui de la science, la Société accorda un nouveau délai que la gra-

tivité des événemens politiques engagea encore à augmenter. Nous profitâmes de tout ce temps pour répéter nos expériences, pour les varier de plusieurs manières, et toutes vinrent détruire successivement nos espérances et nos théories préconçues.

Il nous reste à les exposer et à en déduire les conséquences.

1. *Alcool étendu et oxigène.* — Il s'agissait, avant tout, de répéter avec quelque précision l'expérience d'Héber de Berlin; si elle eût pu réussir, on eût ainsi tranché, de prime-abord, le nœud gordien.

Nous avons pris plusieurs cloches contenant chacune de l'alcool ou plus faible, ou plus fort, ou d'une densité égale à celle indiquée par le chimiste de Berlin; nous avons mis, dans toutes les expériences, cet alcool en contact avec trois fois le volume du liquide de gaz oxigène. Nous opérions sur le mercure.

Dans tous les cas il n'y eut aucune absorption, l'alcool resta identique après une année d'expérience, les mélanges furent conservés pendant un mois à la température de 35°. centigrades, et le reste du temps exposés aux variations atmosphériques.

Remarques. — Le résultat négatif des expériences précédentes est annoncé par la plupart des auteurs; malgré cela nous avons cru nécessaire de les répéter avec soin, et d'en faire ainsi pour tout ce qui a rapport à la solution de la question, car nous trouverons plus d'une occasion de n'être pas d'accord avec des autorités respectables.

Pour abréger un peu la monotonie d'expériences qui toutes conduisent aux mêmes résultats, nous dirons que toutes furent faites sur le mercure; les liquides sur lesquels nous opérions étant en contact avec cinq fois leur volume de gaz oxigène.

2. *Alcool et acide carbonique.* — Quelques expériences de Chaptal pouvant faire penser que l'acide car-

bonique pouvait jouer un rôle dans la transformation de l'alcool en acide acétique, nous avons saturé de ce gaz de l'eau alcoolisée (12° B.) ; nous l'avons exposée, comme il est dit ci-dessus, pendant un mois.

L'alcool n'a pas changé de nature.

Cette expérience variée de diverses manières a donné les mêmes résultats.

3. *Alcool et acide oxalique.* — On trouve dans Chaptal (Art de faire le vin) la phrase suivante :

« Lorsqu'on fait digérer pendant quelques mois un mélange d'alcool et d'acide oxalique, tout devient vinaigre. »

Nous avons pris de l'alcool de tous degrés de concentration, depuis l'alcool absolu jusqu'à l'eau la plus faiblement alcoolisée possible, nous l'avons mélangé avec des quantités minimales ou jusqu'à saturation d'acide oxalique, avec ou sans le contact de gaz oxygène ; nous avons maintenu nos expériences pendant un mois à une température de 40° cent., et pendant un an aux variations atmosphériques. Dans tous les cas l'alcool n'a point changé de nature.

4. *Alcool et acides malique ou tartrique.* — On sait que dans l'acétification l'acide malique disparaît peu à peu. On pouvait alors penser, avec quelque raison, que les élémens de cet acide pouvaient se combiner avec ceux de l'alcool pour produire de l'acide acétique.

On fit avec cet acide des expériences semblables à celles décrites plus haut pour l'acide oxalique : dans tous les cas les résultats furent également négatifs.

L'acide tartrique se trouvant dans les liqueurs soumises le plus souvent à l'acétification, on le substitua aux acides ci-dessus. Dans les solutions très-alcooliques il n'y eut point d'altération. Dans les solutions légèrement alcoolisées il y eut, après une année de contact, décomposition de l'acide tartrique, production d'une quantité

minime d'acide acétique; mais les acides étant saturés et les liqueurs distillées, on obtint une quantité d'alcool égale à celle employée. Ce n'étaient donc pas les éléments de l'alcool qui avaient servi à la production de l'acide acétique.

5. *Alcool et ferments.* — Des liqueurs *acétifiables* mises en contact avec la plupart des principes immédiats organiques azotés, sous l'influence de l'air et d'une température convenable, se convertissent en vinaigre d'une manière et dans un temps variables, toutes choses égales d'ailleurs, suivant la nature de ces ferments. Ce principe résulte d'expériences que nous développerons dans un autre travail; il était alors intéressant d'étudier l'action de ces principes immédiats sur l'alcool : c'est ce que nous avons fait.

Dans toutes ces expériences nous avons opéré sur des mélanges alcooliques de densité variable; les limites dans lesquelles nous nous sommes ordinairement restreints étaient de prendre des liqueurs contenant une quantité d'alcool égale à celle que contiennent les liquides qu'on emploie à la fabrication du vinaigre. Nous opérions en contact du gaz oxygène, et à une température de 35° cent. prolongée pendant un mois.

Nous avons employé successivement de la gélatine, de la fibrine, de l'albumine et du caséum, parmi les principes immédiats animaux.

Parmi les principes azotés végétaux, nous avons choisi l'albumine et la gélatine végétales, et le corps d'où on extrait ces deux principes, *le gluten*.

Dans tous les cas, en employant ces matériaux fraîchement préparés, nous n'avons obtenu aucune action sur l'eau alcoolisée.

Mais les ferments, comme nous le prouverons dans un travail à part, ne sont pas des corps tels que ceux que nous venons d'énoncer; ils résultent de leur altération:

il était donc convenable d'employer ces corps dans l'état où ils ont le plus d'énergie décomposante.

6. — Les produits qui se forment lors de la fermentation des moûts de raisin ou de grains, connus sous le nom de *levures*, contiennent ces principes dans un état de décomposition telle que leur propriété excitante est à son *maximum*. Nous exposerons ailleurs la nature de ces levures; il nous suffit de dire ici que toutes les matières de ce genre, obtenues, soit pendant la fermentation du moût de raisin, soit pendant la fabrication de la bière, nous ont toujours donné, avec l'eau alcoolisée, les mêmes résultats négatifs; il n'y eut point de gaz oxygène absorbé, et aucune partie d'alcool n'éprouva la transformation acétique.

7. — Il est un autre état de ces corps excitans, où ils paraissent exclusivement propres à déterminer la fermentation acide. La gélatine et l'albumine végétales putréfiées, en contact avec l'eau, jouissent de la propriété remarquable de changer l'eau de sucre en acide acétique, sans dégagement de gaz, (évidemment alors sans formation préalable d'alcool).

Nous avons mis ces corps dans cet état de décomposition avec de l'eau alcoolisée, dans des circonstances convenables; il n'y eut encore aucune transformation. Ces expériences furent variées, en employant les divers principes immédiats azotés dans des états de décomposition variés, et jamais nous ne fûmes plus heureux pour déterminer l'acétification de l'alcool.

8. *Alcool et mère de vinaigre; examen de cette matière.* — Plusieurs auteurs citent le dépôt qui se forme dans les tonneaux qui servent à la fabrication du vinaigre, nommé communément *mère de vinaigre*, comme un ferment acide très-énergique; il était nécessaire de vérifier cette assertion, qui est devenue populaire. Voici ce

que l'expérience et l'observation nous ont appris à cet égard.

La plupart des vinaigres contiennent une matière gommeuse dont il est facile de démontrer la présence. Dans certains périodes de décomposition, *sous des influences déterminées*, et lorsqu'on emploie des liqueurs acétifiables propres à cet effet, cette matière subit une transformation par laquelle sa solubilité diminue : elle se sépare d'abord sous forme de flocons et de longs filaments, puis sous l'apparence de membranes qui garnissent le fond des tonneaux qui servent à la fabrication du vinaigre. Nous développerons ailleurs les causes et la marche de cette formation; il nous suffit de dire ici que cette production n'a point lieu dans les opérations qui marchent bien, et une pratique bien entendue a prouvé qu'il fallait renouveler les tonneaux où cette production était abondante.

La mère de vinaigre étant bien lavée est une matière inodore, insipide, spongieuse, insoluble dans l'eau, brûlant en ne donnant que des traces d'ammoniaque, résistant à la décomposition spontanée d'une manière indéfinie; en un mot cette matière est parfaitement inerte; elle est identique à celle dont nous signalerons l'existence dans plusieurs fermentations.

Malgré cet examen qui nous promettait des résultats négatifs, nous n'avons point hésité à mettre la mère de vinaigre bien lavée en contact avec de l'eau alcoolisée; comme nous l'avions prévu, il n'y eut aucune altération de l'alcool.

Si, comme le dit Fourcroy (*Système de chimie*), la mère de vinaigre est employée avec succès pour déterminer la fermentation acide, la cause en est que cette matière spongieuse retient une quantité considérable de vinaigre, plus riche en acidité que la liqueur dont elle

provient (propriété qu'elle partage avec les corps poreux, et que la pratique du vinaigrier a bien établie).

D'après cela nous avons mis dans notre eau alcoolisée de la mère de vinaigre encore saturée de ce liquide ; mais la nature de l'alcool resta immuable.

Alcool et vinaigre en fabrication. — L'expérience a prouvé que le ferment acide le plus sûr et le plus énergique était des liqueurs en fermentation acide : c'est sur cette propriété que sont fondés presque tous les procédés de fabrication actuellement en vigueur.

D'après cela nous avons pris 40 mesures d'alcool à 12°, 20 mesures de vinaigre parfait, et encore en fermentation.

Nous conservions un échantillon du vinaigre employé.

Nous opérions avec toutes les précautions convenables, la liqueur étant en contact avec un excès de gaz oxygène.

L'expérience avait lieu dans une vinaigrerie où la température était convenablement dirigée.

Le contact fut prolongé pendant un mois, terme plus que suffisant.

Il n'y eut point d'absorption, et la nature du gaz n'était point changée.

Il nous a fallu la même quantité de liqueur alcaline pour saturer 20 mesures de vinaigre qui avait servi à faire l'expérience, et les 60 mesures du mélange de vinaigre et d'eau alcoolisée.

Cette expérience étant concluante nous l'avons variée de diverses manières, ou en diminuant la proportion d'alcool, ou en augmentant sa force, et nous eûmes toujours les mêmes résultats négatifs.

Dans une des expériences nous avons ajouté l'eau alcoolisée par portions, comme cela se pratique pour la liqueur à transformer.

Alcool et liqueur fermentescible. — Après les résultats négatifs de l'expérience précédente, il en est encore une qu'on pouvait tenter avec quelques chances de succès, c'est de mélanger de l'eau alcoolisée avec un liquide propre à subir l'acétification : cet alcool se trouverait alors dans les circonstances les plus favorables pour suivre l'impulsion qui quelquefois est indispensable pour la transformation des principes organiques.

A cet effet, nous avons pris :

D'une part, 40 mesures d'eau de sucre à 1/10, nous y avons ajouté une quantité donnée de levure de bière. (*Expér. n°. 1*).

D'autre part, nous avons disposé semblablement 40 mesures d'eau de sucre à 1/10, une même quantité de levure, nous y avons ajouté 40 mesures d'alcool à 12°. (*Expér. n°. 2*).

Ces deux expériences, placées dans des circonstances convenables et semblables, manifestèrent, après quelques heures, tous les symptômes de la fermentation alcoolique.

Après quelques jours, l'acidité fut manifeste dans les deux cas.

Les expériences furent maintenues pendant 10 jours, à une température de 35° cent. en contact avec le gaz oxygène. Nous les avons examinées comparativement à cette époque.

Dix mesures de l'expérience n°. 1 exigèrent, pour être saturées, 72 mesures d'eau de baryte; vingt mesures de l'expérience n°. 2 exigèrent pour leur saturation précisément 72 mesures d'eau de baryte.

Après un mois de contact, nous avons répété les mêmes épreuves; la quantité d'acide formé n'avait pas sensiblement varié. Dans les deux expériences il nous a

fallu également 74 mesures d'eau de baryte pour la saturation complète (1).

Nous avons fait ces expériences lorsque nous avons rédigé notre premier mémoire; mais, reculant devant les conséquences qu'on pouvait en tirer, nous donnâmes des explications bien futiles de la non transformation de l'alcool, dans ces opérations où il se trouvait dans les circonstances les plus favorables. Pénétrés de l'idée qu'il était l'agent essentiel de l'acétification, ces expériences aussi négativement concluantes ne purent faire tomber le voile qui nous cachait la vérité. Pour arriver à ce but, il a fallu depuis les répéter avec soin, et voir corroborer par de nouveaux faits aussi concluans une opinion contraire à celle généralement reçue, contraire à celle que nous voulions opiniâtrément soutenir.

Voici ces expériences qui ont entraîné notre conviction.

9. *Phénomènes de l'acétification des liqueurs alcooliques.* — Nous avons pris un litre de vin rouge d'Avalon (1826), coteaux du Vault, nous l'avons soumis à la distillation, nous avons obtenu une quantité d'alcool représentant 0,093 d'alcool de la densité de 0,79235 à 17° cent.

D'autre part, nous avons mis un litre du même vin

(1) Cadet, dans son mémoire sur la fabrication du vinaigre, a fait une expérience semblable à celle décrite, et il a obtenu des résultats contraires. Cette dissidence avec un chimiste estimable, et l'importance de cette expérience, nous ont engagé à la répéter plusieurs fois, et toujours nous avons eu les mêmes résultats.

Nous devons observer ici que si on jugeait de la force du vinaigre produit par la manière dont il affecte l'odorat, on trouverait que le vinaigre formé par la fermentation du sucre seul est beaucoup moins pénétrant que celui où nous avons ajouté partie égale d'eau alcoolisée, quoique dans ce dernier cas la force saturante soit moitié moindre. Ceci rend compte de la manière dont agit l'alcool qu'on ajoute au vinaigre pour lui donner du montant.

dans une cloche, avec quantité égale de gaz oxygène, à une température constante de 32° cent.

Après un mois, le quart du gaz à peu près était absorbé et restait stationnaire.

Le liquide était converti en bon vinaigre. Nous l'avons saturé avec du carbonate de chaux, puis soumis à la distillation. Nous avons obtenu de l'alcool représentant 0,0921 d'alcool à 0,7935.

On voit, d'après cela, que ce principe n'avait subi aucune altération dans le phénomène de l'acétification.

Nous avons employé, pour varier ces expériences, des vins de diverses années et de différens coteaux d'Avallon, que nous devons en partie à l'amitié de M. le docteur Denis Gagniard, propriétaire de vignobles.

Lorsque nous employions les vins de 1822 et 1825, il a été nécessaire, pour faciliter leur transformation en vinaigre, d'y faire macérer au préalable des feuilles de vigne.

Mais dans tous les cas nous n'en sommes pas moins arrivés au résultat constant, qu'on retrouvait une quantité d'alcool égale dans les vins avant et après l'acétification.

Il est essentiel de noter que nous opérons en vase clos; car ce qui a pu induire en erreur plusieurs observateurs, c'est que dans la fabrication du vinaigre on emploie des tonneaux ouverts, qu'il est nécessaire d'agiter souvent les liqueurs, et que la température des vinaigreries n'est pas moindre de 30° centigrades; circonstances qui toutes tendent à faire diminuer continuellement la quantité d'alcool contenue dans les vinaigres, qui malgré ces pertes en contiennent toujours une certaine proportion.

Il reste à expliquer pourquoi les vins les plus généreux donnent les meilleurs vinaigres.

Les vins plats sont ceux qui contiennent plus d'eau,

impropre à tout ; les vins généreux, en même temps qu'ils contiennent plus d'alcool, contiennent aussi ou plus de sucre ou plus de matières gommeuses que les mauvais vins, et par là plus de principes propres à se convertir en acide acétique.

— Nous développerons ces faits dans notre travail sur les fermentations. Nous ajouterons cependant que l'alcool qui reste dans les vinaigres faits avec les vins généreux leur donne plus de montant, et par là plus de qualité apparente. Il est encore bien constant qu'ils se conservent beaucoup mieux.

10. *Action du gaz oxygène sur les liqueurs acétifiables.*
— L'action du gaz oxygène sur les liqueurs acétifiables est un phénomène controversé par les savans ; il était nécessaire et intéressant de l'examiner avec soin.

Nous avons pris du vin blanc de Girolles (coteaux d'Avallon) 1826, d'excellente qualité, à peu près semblable au vin mieux connu de Châblis.

Ce vin était naturellement saturé de gaz acide carbonique ; nous l'avons exposé pendant six heures à l'air, en y faisant macérer quelques feuilles de vigne ; l'excès de gaz étant dissipé, nous l'avons placé sous une cloche avec deux fois son volume de gaz oxygène, $\frac{1}{4}$ litre de liquide, $\frac{1}{2}$ litre de gaz oxygène.

Le volume du gaz resta à peu près invariable ; il augmenta, mais d'une quantité peu sensible.

Après un mois de contact, les gaz examinés se trouvèrent être un mélange de gaz acide carbonique et de gaz oxygène, $\frac{5}{12}$ du premier et $\frac{7}{12}$ du second à peu près.

Cette expérience fut répétée avec différens vins ; lorsqu'ils n'étaient pas saturés de gaz acide carbonique, il y avait toujours une absorption qui s'explique fort bien par la solubilité de ce gaz dans les liquides aqueux.

Dans tous les cas la quantité de gaz oxygène transformée en gaz acide carbonique a varié suivant la nature

de ces vins. De la bière et du cidre ont donné de semblables résultats.

Il résulte d'une manière évidente de ces expériences que dans le phénomène de l'acétification le gaz oxygène ne devient pas partie constituante de l'acide acétique.

Un habile expérimentateur, M. Théodore de Saussure, dans son traité de la végétation, a déjà annoncé ces résultats. Si on veut les considérer avec quelque attention on verra qu'ils servent de preuve élégante aux conclusions où l'expérience nous a déjà conduit sur la non-transformation de l'alcool en acide acétique.

Il fallait être vivement préoccupé par une théorie contraire pour ne pas apercevoir ces rapports évidens que nous allons établir.

	Vap. carbone.	Oxygène.	Hydrogène.
On peut représenter l'acide acétique par } 8 volumes vap. de carbone, 3 oxygène et } 6 hydrogène, ci. }	8	3	6
Quatre volumes d'alcool peuvent être } représentés par 8 volumes vap. de carbone, } 2 oxygène et 12 hydrogène. }	8	2	12

Si l'on veut admettre la formation de l'acide acétique aux dépens du gaz oxygène et des élémens de l'alcool, il est une condition que l'expérience impose, c'est qu'il y ait un volume de gaz acide carbonique formé égal au volume de gaz oxygène absorbé.

Supposons que la réaction s'opère sur douze volumes d'alcool qui contiennent :

	Vap. carbone.	Oxygène.	Hydrogène.
En absorbant 8 volumes d'oxygène. . .	24	6	36
Ils peuvent former deux volumes d'acide } acétique. }	16	6	12
Plus huit volumes d'acide carbonique. .	8	8	,
Mais il reste en excédant 24 volumes } d'hydrogène dont on ne peut expliquer } l'emploi. }	,	,	24

N'importe quelle hypothèse on imagine on ne pourra jamais transformer les élémens de l'alcool en acide acétique par l'absorption d'une quantité quelconque de gaz

oxygène, en observant la condition voulue par l'expérience, que le volume du gaz acide carbonique formé soit égal au volume du gaz oxygène absorbé. *Il y aura toujours un excès d'hydrogène.*

Ce raisonnement, basé sur des faits incontestables, vient donc confirmer ce principe qui découle de toutes nos expériences que :

CONCLUSION.

Dans le phénomène de l'acétification l'alcool ne se transforme jamais en acide acétique.

Note sur la combinaison de l'oxygène avec l'alcool sous des influences inorganiques.

Si nos expériences ont démontré que, dans l'acétification, les élémens de l'alcool ne servaient en rien à la production de l'acide acétique, il n'est pas moins indubitable que sous certaines influences inorganiques, lorsqu'on peut mettre de l'oxygène à l'état naissant en contact avec les élémens de l'alcool, ce dernier corps se transforme en *acide*.

Quoique ces phénomènes soient en dehors de la question proposée par la Société, comme nous les avons étudiés avec quelque soin, nous avons cru qu'il ne serait pas sans intérêt de joindre une note sur cet objet; on aurait pu d'ailleurs nous objecter ces transformations, si nous ne les avions nous-mêmes pris en grande considération.

L'action si remarquable du platine divisé sur l'alcool, découverte par Edm. Davy, étudiée ensuite avec soin par Doebereiner, méritait avant tout de fixer notre

attention, par la simplicité des résultats qu'elle promettait; mais quand on passe à l'expérience la simplicité n'est plus qu'apparente, et les modifications les plus légères dans le mode d'opérer changent tout-à-fait les produits, et une question facile en apparence devient des plus délicates.

Liebig a prouvé (*Ann. de Chim. et de phys.*, tom. 42, pag. 316) que les produits de platine examinés successivement par Davy, Doebereiner, Zeize, n'étaient tous que du platine divisé, mélangé avec des quantités variables de substances étrangères; mais il a démontré que le platine agissait seul en raison de son extrême division.

La première question qu'il s'agissait de résoudre était celle, si c'est bien de l'acide acétique qui se forme par l'absorption du gaz oxygène par l'alcool sous l'influence du platine divisé.

J'ai pris d'abord du platine en éponge, mais comme il était anciennement préparé l'action a été nulle.

On augmente beaucoup l'énergie de ce produit en le faisant bouillir quelque temps avec l'acide nitrique; dans cet état, si après l'avoir bien lavé avec de l'eau et chauffé pendant quelques heures, on humecte très-légèrement ce platine avec de l'alcool aussi rectifié que possible, et qu'on le place dans une cloche avec du gaz oxygène, il y a absorption, mais non en rapport avec la quantité d'alcool employé; la quantité d'acide formé est très-faible et, de plus, elle se convertit presque toujours en éther dont il est difficile d'apprécier la nature.

Le platine précipité au moyen du zinc du chlorure platinique, jouit d'une énergie beaucoup plus grande; mais son effet est des plus variables, il est rare qu'on obtienne deux fois de suite le même résultat.

— Si la précipitation est lente on obtient un produit presque sans action; si au contraire elle a été très-énergique (on arrive à ce but en employant des liqueurs

très-acides, en agissant sur des masses assez considérables, en employant le zinc divisé, en agitant la liqueur, et la maintenant à la température de l'ébullition), alors le noir de platine est dans un grand état de ténuité, et il jouit d'une action presque aussi grande que celui préparé par les procédés de Zeise ou de Liebig.

J'ai pris deux onces de noir de platine ainsi préparé, bien lavé et séché; je les ai très-faiblement humectées d'alcool (le platine n'a pas rougi), je les ai transportées aussitôt sous une cloche remplie d'oxygène : après quelques heures l'absorption était assez considérable, elle se prolongeait pendant quelque temps, après quinze jours elle était stationnaire.

Le platine avait une odeur d'acide acétique mélangé du même éther; en ajoutant de l'eau distillée, on obtint un liquide qui rougissait le papier de tournesol; en saturant avec de la magnésie pure, on obtint un liquide qui donna par évaporation un sel qu'on ne pouvait prendre pour de l'acétate de magnésie parfaitement pur; au milieu d'une masse incristallisée de sel magnésique on apercevait deux ou trois petits cristaux qui nous parurent être du formiate de la même base.

Outre l'alcool qui a pu n'être pas entièrement transformé, il a pu se former dans cette opération des acides acétique et formique et des éthers des mêmes acides. Comment séparer ces produits et en apprécier la quantité?

Nous avons voulu recommencer la même expérience, mais la précipitation languit quelques minutes et ne fut pas complète; j'ai obtenu une poudre qui, au lieu d'être noire et tenue, était grise et plus lourde. Cette poudre lavée, séchée, humectée d'alcool et mise dans une cloche remplie d'oxygène comme ci-dessus, absorba une quantité assez notable de gaz, mais beaucoup moins que dans l'opération précédente; examinée après quinze jours,

l'odeur d'alcool avait disparu, elle était remplacée par une odeur particulière très-désagréable qui ressemblait un peu à l'odeur des graisses rances, mais plus suffocante. Il n'y avait aucune trace d'acide formé.

Cette action est fort intéressante, mais comme son étude nous eût entraîné peut-être loin du but où nous voulions arriver, nous n'avons pas poursuivi ces recherches, d'autant plus que Liebig a déjà noté cette action, et que personne n'est plus à même d'éclaircir ce phénomène que cet habile expérimentateur.

Le noir de platine préparé d'après Zeize en chauffant une partie de chlorure de platine avec 12 d'alcool rectifié, est des plus énergiques; aussitôt qu'on l'humecte d'alcool, il rougit, il se forme de l'acide, mais on ne peut maîtriser cette action qui est encore plus compliquée; car il se forme en plus de l'acide carbonique.

Le noir de platine préparé d'après Liebig est du platine très-pur; pour l'obtenir, on dissout du *chlorure* platinique (à l'aide de la chaleur) dans une solution concentrée de potasse. Dans cette liqueur on introduit de l'esprit-de-vin, en agitant chaque fois: on obtient ainsi le noir de platine. On le fait bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide hydrochlorique, de la potasse et de l'eau.

Ce noir de platine favorise d'une manière très-énergique la combinaison de l'oxygène avec les élémens de l'alcool; mais la quantité minime d'acide que j'ai pu obtenir ne m'a pas permis de dire, d'une manière indubitable, si cet acide est l'acétique ou le formique; je crus pouvoir résoudre la question, en observant la quantité d'oxygène absorbé comparativement à celle d'alcool décomposé. En effet, un volume de vapeur d'alcool, pour se transformer en acide acétique, doit absorber un volume de gaz oxygène, tandis que pour se transformer en acide formique il doit en absorber deux.

	C.	O.	H.
4 volumes de vapeur d'alcool égalent.	8	2	12
En y ajoutant 4 vol. d'oxygène.	"	4	"
Total.	8	6	12
On forme { 1 at. d'acide acétique.	8	3	6
{ 3 at. d'eau.	"	3	6
En ajoutant à 4 vol. de vap. d'alcool.	8	2	12
8 vol. d'oxygène.	"	8	"
On trouve.	8	10	12
Qui forment { 2 at. d'acide formique.	8	6	4
{ 4 at. d'eau	"	4	8

J'ai donc transporté dans une cloche graduée, placée sur le mercure, une très-petite mesure d'alcool autant rectifié que possible; j'ai entouré cette cloche d'eau bouillante; quand le mercure est resté stationnaire, j'ai observé : la vapeur d'alcool l'avait fait descendre à la 15^e. division. J'ai rempli de nouveau cette cloche de mercure, et j'y ai introduit peu à peu 30 divisions de gaz oxygène, en me plaçant dans les mêmes circonstances que pour la vapeur d'alcool.

J'ai pris d'alcool la même petite mesure qui m'avait fourni les 15 divisions de vapeur; j'ai humecté avec une quantité suffisante de noir de platine; j'ai introduit rapidement celui-ci sous la cloche.

Après quinze jours de contact, l'absorption ne s'éleva pas au-delà de 14° (en ayant égard à la réduction pour la dilatation du gaz).

S'il n'y avait pas de chances d'erreurs, cette expérience prouverait qu'il ne s'est formé là que de l'acide acétique, car si ç'eût été le formique l'absorption eût été plus considérable. Mais malgré toute la promptitude qu'on mette à transporter le platine humecté d'alcool dans la cloche, il peut déjà y avoir évaporation et décomposition : outre l'acide il se forme des éthers; ne peut-il pas encore se former ce produit suffocant qui n'est pas acide, et que nous avons vu se développer dans certaines circonstances? L'action a-t-elle été complète?

De tout ceci on doit conclure, malgré l'autorité très-respectable de Doebereiner, que l'alcool sous l'influence du platine divisé et du gaz oxygène ne se transforme pas seulement en acide acétique, mais que le phénomène est des plus variables et des plus compliqués.

Le platine divisé agit, dans ces expériences, à la manière des corps poreux; c'est la vapeur d'alcool qui se trouve condensée et comprimée avec l'oxygène d'une manière des plus énergiques; il faut qu'il en soit ainsi, car l'alcool ne s'unit pas avec l'oxygène dans des circonstances très-favorables à cette union.

J'ai fait traverser de l'alcool en vapeur sur de l'oxide mercurique *per se*, chauffé au point de réduction; cette vapeur était en présence d'oxygène naissant, malgré cela il n'y a pas eu d'union, il ne s'est point formé d'acide; il n'en est pas toujours ainsi; en effet, lorsqu'on fait bouillir un mélange d'acide sulfurique affaibli et d'alcool, avec du suroxyde manganique réduit en poudre fine: l'action est des plus complètes. Par ce moyen (indiqué dans le tome XVI, *Annalen der Physik*), la presque totalité de l'alcool se trouve transformée, aux dépens de l'excédant d'oxygène du suroxyde manganique, en acide. Cette expérience peut être très-facilement répétée en grand; on obtient ainsi avec la plus grande facilité une quantité considérable d'acide, et on peut acquérir la preuve, dans ce cas, que ce n'est pas l'acide acétique, mais bien le formique.

J'ai préparé par ce moyen des formiates de magnésie et de cuivre, ayant tous les caractères assignés à ces sels. L'acide sulfurique décompose l'acide en eau et oxide de carbone, etc.

Cette action remarquable prouve, d'une manière incontestable, que lorsqu'on peut présenter aux élémens de l'alcool de l'oxygène à l'état naissant, ce n'est point de l'acide acétique qui se forme, mais bien de l'acide for-

mique. Si la chose n'est pas aussi évidente avec l'éponge de platine, c'est, comme nous l'avons vu, que la réaction peut être très-complexe et variable, qu'on ne peut obtenir que des quantités très-minimes de produit, avec lesquels on ne peut résoudre une question qui a divisé pendant long-temps Fourcroy et Gehlen.

Nous devons dire cependant, en terminant, que nous avons cherché à isoler l'acide formique résultant de la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool, et que nous n'avons pu y réussir nettement : il en est de même de l'acide chlorique. M. Sérullas a prouvé, pour ce dernier acide, que l'alcool s'acidifiait d'une manière remarquable. J'ai répété les expériences de cet illustre chimiste, qui m'ont réussi comme il l'annonce; mais je ne pourrais affirmer si c'est l'un ou l'autre acide, j'ai toujours obtenu des sels sans caractères précis; il peut rester dans le mélange des acides nombreux, tous volatils, qui rendent la solution de ce problème très-délicate. Ces inconvéniens ne se présentent pas dans l'expérience avec l'acide sulfurique et le peroxide manganique. Comme cette question ne présente qu'un intérêt théorique, j'en ai remis l'étude à un autre temps.

MÉMOIRE (1)

SUR

LES FERMENTS

ET

SUR LA FERMENTATION,

PAR M. BOUCHARDAT,

DOCTEUR EN MÉDECINE,

EX-PHARMACIEN INTERNE DES HÔPITAUX CIVILS DE PARIS.

L'histoire des différentes transformations que peuvent subir les principes immédiats organiques, sous des influences organiques, est certainement une des branches de la chimie des plus intéressantes et des plus fécondes en résultats; malgré tout l'intérêt attaché à ces recherches, peu de chimistes y ont consacré leurs veilles. Cette partie de la science n'a point pris part à l'essor qui a élevé la chimie à un si haut degré de perfection; personne jusqu'ici n'a embrassé d'un coup d'œil cet immense sujet: les physiologistes, les médecins praticiens, les philosophes attendent les vérités que doivent leur révéler ces recherches sur la nature intime de l'organisation.

(1) Ce mémoire avait été adressé à la Société de Pharmacie après l'époque fixée pour la clôture du concours; la commission l'a considéré seulement comme une pièce à consulter à l'appui du mémoire n^o. 2.

Comment les élémens inorganiques s'organisent-ils ? Dans quel ordre se forment les principes immédiats ? Par quelle série de composition arrivent-ils au degré le plus élevé d'organisation ? Quelles sont les périodes, les lois, les phénomènes de leur décomposition ?

Voilà bien des questions dont la solution sera longue à arriver ou qui paraissent environnées d'un voile impénétrable, mais en cherchant on trouvera.

Abordant aujourd'hui quelques-unes des questions les moins difficiles, je vais traiter de l'action de certains corps organisés, placés dans des circonstances déterminées, sur d'autres principes organisés.

On a parlé de ces phénomènes sous le nom de *fermentations*, mais quelquefois on a confondu deux ordres de choses entièrement distinctes ; 1°. la *fermentation*, qui est l'action d'un corps organisé sur un autre corps organisé, d'où résultent des produits *moins élevés* dans l'échelle de l'organisation ; 2°. la *formation*, qui est l'action d'un corps organisé sur un autre corps organisé, d'où il résulte des produits *plus élevés*, dans l'échelle de l'organisation, que le principe le moins élevé sur lequel le changement s'opère.

On a cru que les phénomènes du second ordre ne s'effectuaient que dans le sein de l'animal ou du végétal, mais nous les verrons se produire dans les substances organiques isolées des êtres vivans.

Transformation saccharine, germination, maturation des fruits. — La transformation saccharine est le prélude des autres transformations, celle qu'on a le plus étudiée jusqu'ici : nous commencerons par elle.

Théodore de Saussure a fait d'excellens travaux sur cet objet ; avant lui Kirchoff avait rendu compte de phénomènes curieux sur cette intéressante transformation. Des travaux postérieurs ont conduit d'autres observateurs à des conclusions qu'on peut regarder comme opposées

aux précédentes ; nous allons chercher à expliquer par l'expérience ces contradictions.

Nous ne discuterons pas ici les observations originales de Raspail ; comme elle comprennent un système entier , nous le ferons à part.

Théodore de Saussure a prouvé qu'une solution de fécule abandonnée à elle-même pendant un long espace de temps, se convertissait en partie en sucre de fruits ; Kirchoff avait vu auparavant que sous l'influence du gluten cette transformation était plus rapide ; mais depuis , Dubrunfaut , (*Mémoires de la Société d'agric.*) dans un ouvrage couronné , a annoncé que l'orge germé exécutait cette transformation d'une manière presque instantanée. Il a cherché à prouver par des expériences et des raisonnemens nombreux que l'agent transformateur était l'hordeïne. L'Académie des sciences proposa il y a quelques années , pour sujet de prix , la belle question de la maturation des fruits. Bérard eut le prix et Couverchel une mention très-honorable ; ce dernier , avec une persévérance digne des plus grands éloges , a continué ses travaux. Depuis ce temps , il a présenté un nouveau mémoire à l'Académie , où il persiste à vouloir prouver que les acides sont les agens essentiels de la transformation saccharine. Bérard avait à peine ébauché cette partie épineuse de la question.

Je rapproche ici les phénomènes de transformation saccharine , de germination et de maturation des fruits. La suite de ce travail montrera les rapports intimes qui les unissent.

Avec 100 parties d'eau j'ai fait cuire , en consistance de colle parfaite , 10 parties de fécule de pomme-de-terre bien pure.

J'ai divisé cette colle en un grand nombre de petits flacons contenant 100 grammes d'eau et 10 grammes de fécule.

J'ai ajouté dans chacun des flacons 5 grammes des matières suivantes : 1°. ligneux pur ou charpie ; 2°. ligneux impur ou hordéine ; 3°. gélatine végétale fraîche ; 4°. albumine végétale fraîche ; 5°. albumine végétale desséchée en poudre (1 gramme) ; 6°. gluten frais ; 7°. gluten sec en poudre (1 gramme) ; 8°. albumine animale ; 9°. gélatine animale ; 10°. fibrine ; 11°. mélange contenant de la fibrine, de l'albumine et de la gélatine animale en putréfaction ; 12°. gluten putréfié par une année de contact avec l'eau ; 13°. levure de bière ; 14°. levure de raisin ; 15°. orge germé ; 16°. embryon d'orge germé ; 17°. partie corticale *id.* ; 18°. albumen ou périsperme *id.* ; 19°. orge putréfié.

J'ai placé tous mes flacons dans une bassine contenant de l'eau constamment échauffée entre 40 et 50°.

Après une demi-heure d'action, voici ce que j'ai observé :

Les flacons contenant 1°. le ligneux pur, 2°. l'hordéine, n'ont pas varié de consistance ; celui n°. 3, où j'ai délayé la gélatine végétale, a pris une teinte opaline qu'il a toujours conservée ; la consistance n'a pas changé.

Les flacons où étaient délayés 4°. l'albumine végétale fraîche, 6°. le gluten frais, ont éprouvé une fluidification à peine sensible. Ceux où se trouvaient mélangés 5°. l'albumine végétale desséchée, 7°. le gluten en poudre, ont éprouvé une fluidification plus apparente ; mais les gelées étaient encore opaques.

Les flacons où se trouvaient 8°. l'albumine animale, 9°. la gélatine animale, 10°. la fibrine, n'ont pas varié ; mais la gelée contenue dans le flacon 11°. , contenant des matières animales en putréfaction, a éprouvé une liquéfaction manifeste et très-notable. L'action a été plus apparente encore dans le flacon n°. 12, contenant le gluten en putréfaction. Le phénomène était encore beaucoup plus

manifeste dans le flacon n^o. 13, contenant la levure de bière ; la liquéfaction était presque complète, la gelée avait disparu ; mais les liqueurs avaient encore une certaine viscosité et étaient opaques.

14°. La levure de raisin offrit une fluidification moins complète.

Mais, avec l'orge germé dans le flacon n^o. 15, la fluidification est complète, la masse totale est limpide et fluide comme de l'eau ; les débris de l'orge sont déposés au fond du flacon.

Plusieurs expériences antérieures m'avaient fait désirer vivement de connaître un peu mieux la cause de l'action remarquable de l'orge germé. J'en fis germer une certaine quantité ; puis, avec un scalpel, je séparai avec soin les embryons, les albumens ou périspermes, et la partie corticale que Raspail a prouvé être de l'hordéine ou mieux du ligneux impur. Après en avoir obtenu par ce long procédé 5 grammes de chaque, je les introduisis avec la gelée d'amidon dans les flacons des n^{os}. 16, 17 et 18. Ces expériences marchaient avec les autres.

Après une demi-heure d'action, dans le flacon n^o. 16 (embryons), la fluidification était à peine apparente ; dans le flacon n^o. 17 (partie corticale), aucune action ; mais dans le flacon n^o. 18 (albumen), la liquéfaction était complète comme pour l'orge germé seul.

J'avais fait tremper pendant quatre jours des grains d'orge dans un peu d'eau, ils perdirent la faculté de germer, mais ils se putréfièrent. J'en ajoutai 5 grammes dans le flacon n^o. 19 ; il y eut fluidification, mais incomplète, comparable à celle éprouvée par le flacon n^o. 12 (gluten putréfié).

Après avoir recueilli ces observations, je maintins mes dix-neuf flacons dans une bassine contenant de l'eau dont la température était de 30° centigrades à peu près. Je prolongai l'action vingt-quatre heures.

La gelée contenue dans les flacons 1, 2, 3, 17 avait conservé à peu près toute sa consistance.

Dans les flacons 4, 6, 8, 9, 10, 16, 19, la consistance gélatineuse avait disparu, mais les liqueurs conservaient une assez grande viscosité.

Dans les flacons 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 18, la liquéfaction était complète; il se dégageait des bulles de gaz assez nombreuses.

Je cherchai ensuite à obtenir le sucre qui résultait de l'action des agens excitans sur la fécule.

Je fis évaporer toutes les liqueurs sur des assiettes, à la température du bain-marie; je repris le produit par de l'alcool à 33°.

Tous, excepté les nos. 1, 3, 2, 17, avaient été filtrés et le dépôt lavé.

Les nos. 1, 3, 2, 17, ne me donnèrent aucune trace de matière sucrée.

Dans les expériences suivantes j'obtins un produit sucré dont voici le tableau :

	Gram.
Nos. 4	0,31
6	0,39
8	des traces
9	<i>id.</i>
10	<i>id.</i>
16	0,12
19	0,43
5	0,78
7	0,97
11	0,52
12	0,82
13	1,02
14	0,75
15	3,78
18	3,75

Pour séparer la matière animale j'avais ajouté quelques gouttes de teinture alcoolique de noix de galles; malgré cette précaution, je n'obtins jamais de produits bien cristallisés. Avec l'orge germé, ou l'albumen de cette orge, j'obtins seulement un produit grenu se rapprochant plus de la forme cristalline. Tous furent desséchés à la température de l'eau bouillante; tous étaient susceptible de former de l'alcool par la fermentation.

Je regarde ces résultats comme exacts, en ce sens qu'ils indiquent quand il y a eu ou quand il n'y a pas eu transformation saccharine, et qu'ils sont comparables entre eux; mais, pour ce qui est de l'appréciation de la quantité réelle de sucre, on ne peut éviter plusieurs espèces d'erreurs. Peut-on séparer tout le sucre adhérent au précipité gommeux et azoté? Non. Peut-on obtenir le sucre parfaitement pur, dans ces expériences? Non. La séparation entre le sucre et l'amidon soluble est-elle bien tranchée? N'y existe-t-il pas des nuances intermédiaires?

J'ai répété toutes ces expériences en vases clos pour apprécier l'influence de l'air: hors de cette influence, la transformation ne s'en opéra pas moins; dans tous les cas où il y a eu action, il s'est constamment dégagé des gaz, mais jamais en rapport direct avec la quantité de sucre formé; avec le gluten en poudre, ils étaient en plus grande quantité qu'avec l'orge germé. La quantité de gaz n'égalait jamais la moitié du volume du liquide; il consistait toujours en un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique, dans le rapport de 1 du premier et de 5 du second, si on a égard à la quantité de gaz acide retenu par l'eau.

En opérant avec le contact du gaz oxygène, il y a une portion de ce gaz absorbée et convertie en gaz acide carbonique.

Il faut noter que dans quelques opérations, avec la levure principalement, la formation de gaz acide carbonique, après douze heures d'action, devient considérable et continue; mais ce phénomène tient à la fermentation alcoolique qui se produit.

En chimie organique, faire des expériences, n'est pas ce qu'il y a de plus difficile; mais apercevoir tout ce qu'elles renferment, établir des rapports, déduire des conséquences justes, voilà la science.

Dans toutes les expériences de transformation saccharine précédemment établies, il y a un fait constant :

Les matières organiques azotées jouissent seules de la propriété de transformer la fécule en sucre dans un court espace de temps, sous l'influence d'une chaleur qui ne dépasse pas cinquante degrés. Nous établirons ailleurs que les acides ne font pas exception. Il est d'autres faits qu'on peut avancer avec non moins de certitude.

La gélatine végétale est le corps azoté dont l'action est la moins sensible.

Les principes immédiats azotés en décomposition sont beaucoup plus énergiques qu'à l'état frais. Ces principes sous ce dernier état n'agissent qu'après un temps suffisant pour opérer chez eux un commencement de décomposition.

Mais l'action que ces principes immédiats azotés exercent n'est pas en rapport avec leur état de décomposition.

Le gluten putréfié, le gluten et l'albumine secs (qui ont éprouvé par le fait de leur dessiccation un commencement de décomposition), l'albumine, la gélatine et la fibrine, dans un état même de complète décomposition, tous ces corps exercent sur la gelée d'amidon une influence beaucoup moins rapide, beaucoup moins complète que les matières animales contenues dans les le-

vures, et celles-ci une influence plus faible encore que les principes azotés contenus dans l'orge germé.

Quel est donc ce principe qui agit dans l'orge germé, car l'orge ordinaire ne partage en rien cette action surprenante?

Nous excluons l'embryon et la partie corticale, ils sont inactifs; il ne nous reste que l'albumen.

Quelle est donc la composition de cet albumen (De Candolle), périsperme (Jussieu), dans l'orge germé?

Eh bien ! l'analyse chimique la plus attentive ne nous y révèle rien d'extraordinaire.

10 grammes d'albumen d'orge germé, desséchés à 100°, nous ont fourni les matières suivantes desséchées au même degré.

Amidon.	5,32
Amidon soluble.	2,23
Sucre.	2,00
Gélatine végétale.	0,12
Albumine végétale.	0,28
Acide et perte.	0,05
	<hr/>
	10,00

Pour obtenir l'amidon, il faut agir rapidement et employer de l'eau refroidie. Sans ces précautions, les tégu-mens se crèvent et donnent de l'amidon soluble.

On appelle gomme ce que je nomme amidon soluble, principe auquel il faudra donner une appellation univoque, parce qu'il diffère de la gomme par des caractères essentiels, caractères de formation.

Le sucre est celui de fruits; il ne peut cristalliser, car quand on le purifie par l'alcool il retient de la gélatine végétale, dont il est fort difficile de le séparer. J'ai apprécié la quantité de cette gélatine végétale par approximation, en la précipitant par la teinture de noix de galles, et en déduisant par une expérience comparative la quantité de tannin qui a dû s'y combiner.

Proust n'indique dans l'orge germé que de la glutine, mais certainement son sucre s'est trouvé souillé de gélatine. Je suis d'accord avec Einhof, dont les excellentes analyses des graines céréales lui ont acquis une si juste réputation.

La plupart des auteurs qui ont écrit sur l'albumine végétale, la glutine, le gluten, la gélatine végétale, la zimome, la gliadine, loin de s'entendre entre eux, ne se comprennent pas eux-mêmes. Les deux ouvrages les plus précis sur cet objet sont la note de Berzélius, *Ann. Chim. phys.*, tome 37; le mémoire de Soubeiran, *Journ. de Pharmacie*. J'y renvoie pour m'épargner des développemens.

Dans l'orge germé, l'albumine et la gélatine végétale sont saturées par un acide qu'on appellera acétique ou nancéique : je ne discute pas ce point. Cet acide n'est là qu'en proportion suffisante pour donner de la solubilité à la gélatine et à l'albumine.

D'après l'expérience, il est évident que c'est la gélatine et l'albumine qui agissent là comme agens excitans à la transformation saccharine, comme véritables ferments. Mais nous avons vu que la gélatine végétale, isolément, ne produisait aucune transformation; que l'albumine végétale était infiniment moins énergique que l'orge germé; qu'un mélange de ces deux principes, le gluten, n'avait pas une action beaucoup plus prononcée que ces deux corps isolément; il faut donc convenir que la cause de l'action réside dans les proportions de ces principes *et dans leur mode d'altération*.

Cette manière de voir pourra être considérée comme l'expression de la vérité, lorsque nous montrerons que ces deux mêmes principes, dans des états différens, sont encore les agens de la fermentation alcoolique et de la fermentation acide. La nature est simple dans ses moyens, immense dans ses résultats.

Lorsqu'un grain d'orge est placé dans les circonstances convenables d'humidité et de température, l'albumine et la gélatine contenues dans l'albumen absorbent l'oxygène, forment des acides carbonique et acétique, réagissent sur la fécule qui est placée à côté d'elles comme sujet de destruction; car la fécule soluble et le sucre sont des principes moins élevés dans l'échelle d'organisation que la fécule solide. L'embryon trouve de la nourriture préparée; il s'assimile ces parties devenues liquides; il imprime à la désorganisation la marche la plus propice à son accroissement. Sous son influence, l'albumine et la gélatine végétale ne s'altèrent que pour devenir agens de saccharification; il les rend ferments saccharins. Ce petit embryon imprime à cette décomposition un mouvement que les efforts des chimistes voudraient en vain lui donner.

On voit donc que le phénomène principal de la germination est la fermentation saccharine, et que dans cette circonstance la gélatine et l'albumine végétale deviennent vrais ferments de saccharification.

Il est un autre ordre de phénomènes que l'Institut jugea assez intéressant pour faire le sujet d'un prix que nous devons rapporter aux précédens, c'est la maturation des fruits.

La maturation des fruits n'est pas un phénomène d'assimilation ou de formation, mais bien un phénomène de destruction. Comme dans la germination c'est un principe plus élevé qui descend dans l'échelle de l'organisation, c'est de l'amidon soluble qui se convertit en sucre; ses effets sont les mêmes que dans la fermentation saccharine, que dans la germination; la cause serait-elle différente? M. Couverchel, dans le mémoire que j'ai cité, prenant en considération l'action des acides sur la fécule, a cru que les phénomènes de maturation étaient des phénomènes identiques; il a cherché à établir cette manière

de voir par des raisonnemens et des expériences nombreuses.

Mais M. Couverchel ne s'est pas fait l'objection suivante :

Il est des fruits qui deviennent sucrés, le melon, par exemple, et qui contiennent à peine des traces d'acide. Il faudra chercher pour ces fruits une autre cause que l'action des acides sur l'amidon; or *tous les fruits sucrés contiennent de l'albumine et de la gélatine végétales.*

M. Couverchel a cité des preuves directes : je vais le suivre sur ce terrain. Il a vu, après Kischooft, que les acides sulfurique, oxalique, tartrique, convertissaient la fécule en sucre. C'est vrai; mais dans toutes ces transformations la chaleur employée n'est pas moindre de 100° : faut-il compter cette influence pour rien?

J'ai mélangé avec 1100 grammes de gelée contenant net 100 grammes de fécule, 10 grammes d'acide sulfurique à 66°. Après une année de contact, le mélange exposé aux variations de température atmosphérique, il n'y avait pas la moindre portion de fécule convertie en sucre, l'acide avait agi dans cette circonstance comme principe conservateur. A la température ordinaire les acides végétaux se conduisirent de même avec la fécule.

De ces faits il me semble ressortir d'une manière évidente :

Que dans la maturation des fruits les acides n'agissent pas comme agens saccharificateurs; car là, comme dans nos expériences, tout se passe à la température ordinaire.

Que, tous les fruits qui deviennent sucrés contenant de la gélatine et de l'albumine végétale, il faut nécessairement admettre que, comme dans la fermentation saccharine et la germination, ce sont ces principes qui deviennent agens de transformation. On voit ainsi que, si dans ces trois opérations mystérieuses de la

nature les résultats sont les mêmes, les moyens sont identiques (1).

Action des agens excitans sur l'eau de sucre. Si les actions que nous avons précédemment étudiées étaient difficiles à observer, nous allons aborder un sujet qui n'est pas entouré de difficultés moins grandes. En commençant l'étude d'une des parties de ce sujet, la fermentation vineuse, Thenard disait : « Il n'est point de phénomène

(1) Les mémoires de Couverchel sont des ouvrages de conscience, et qui ont demandé beaucoup de temps et de soins à leur auteur ; c'est pour leur importance et nullement dans un autre but que nous allons continuer d'exposer avec franchise les remarques critiques que leur lecture nous a suggérées.

Pag. 176, *Ann. de Chim. et de Phys.*, tom. 46, M. Couverchel dit que, dans les fruits qui servent à préparer les gelées, la maturation ou le feu convertissent la gélatine en sucre ; mais MM. Braconnot et Guibourt, avant lui, ont vu que la groseille fournit une gelée qui doit sa consistance à l'acide pectique (grossuline). Or de l'acide pectique que j'ai fait bouillir avec de l'eau acidulée avec un dixième d'acide sulfurique, ne s'est pas transformé en sucre, il n'a pas changé de nature. Ce n'est pas dans cette crainte qu'on ne fait pas bouillir les confitures ; c'est parce qu'à l'aide de l'ébullition les acides végétaux convertissent le sucre de cannes en sucre de fruits, et qu'alors les confitures sont moins sucrées.

Couverchel dans tout son mémoire appelle *gélatine végétale*, *gomme normale*, le produit qui se comporte comme l'amidon soluble ; ces dénominations équivoques sont des plus fâcheuses, et, si tous les chimistes donnaient ainsi des noms nouveaux à toutes les matières qu'ils trouvent et qui sont déjà connues, il régnerait bientôt dans la science une épouvantable anarchie. Einhof a appelé *gélatine végétale* le principe azoté des céréales soluble dans l'alcool ; il faut respecter cette dénomination.

Gomme normale : mais cette prétendue gomme, obtenue par l'action des acides sur la fécule, contient et de l'amidon soluble, et du sucre ; si on la prive de ce dernier principe, ce n'est plus que de l'amidon soluble, qu'il faut bien se garder d'appeler gomme, car il diffère essentiellement du principe immédiat connu sous ce nom ; il ne donne pas d'acide mucique, mais de l'oxalique. Couverchel l'a vu : traitée par l'acide sulfurique faible, cette substance donne du sucre de fruits, on le sait ; la gomme traitée ainsi n'en donne que des traces, comme je le dirai dans un autre travail. Ces deux principes sont donc deux corps essentiellement différens qu'il ne faut pas confondre.

» plus anciennement observé et qui ait donné lieu à plus
 » d'expériences ; et cependant, par un de ces contrastes
 » que l'on ne rencontre que rarement dans les annales
 » de la science, quoique le plus étudié, c'est peut-être
 » celui que nous connaissons le moins encore ; toujours
 » ce fut une espèce d'écueil contre lequel vinrent se briser
 » les efforts des chimistes de tous les âges. » Malgré le
 beau travail de ce chimiste célèbre, malgré les recherches
 si vraies et si originales de Gay-Lussac sur cet objet,
 malgré les mémoires si intéressans de Colin, il reste encore
 beaucoup à observer.

Suivant l'exemple de M. Colin j'ai mis en contact divers principes immédiats azotés avec l'eau de sucre.

Les proportions que j'ai employées étaient toujours de
 1 de sucre et de 10 d'eau pure.

Action de la gélatine végétale sur l'eau de sucre. Le
 premier corps dont nous allons étudier l'influence sur
 l'eau de sucre n'est pas celui qui nous offrira le moins
 d'intérêt.

Si on met 1 gramme de gélatine végétale sèche en
 poudre dans 100 grammes d'eau de sucre, et qu'on favo-
 rise l'action par une température constante de 30°, le
 liquide restera pendant plusieurs jours impassible ; le
 premier phénomène qui se manifestera sera, après quatre
 à cinq jours, le développement d'une petite quantité
 d'acide acétique ; l'opération restera alors longuement
 stationnaire, la quantité d'acide augmentera peu, et si
 dans quelques opérations il se développe une fermenta-
 tion alcoolique insensible, cela tient sans doute à l'impu-
 reté de la gélatine employée.

Avant d'aller plus loin nous devons dire quelques pro-
 priétés de cette gélatine végétale.

Quand on traite le gluten frais par l'alcool bouillant,
 c'est ce corps qui se dissout ; en évaporant la solution
 alcoolique on l'obtient sous forme d'écailles jaunâtres trans-

parentes, mais ce corps n'est pas là à l'état de pureté; si on le traite par l'eau bouillante, la gélatine végétale se dissout dans ce dissolvant; on peut l'obtenir pure par évaporation, il reste indissous dans l'eau un corps que Berzélius a nommé principe visqueux.

La gélatine végétale est insoluble dans l'eau froide, mais elle se dissout dans l'eau bouillante.

Si au lieu d'employer la gélatine desséchée et en poudre, pour la faire agir sur l'eau de sucre, on fait bouillir de l'eau sur le gluten, cette eau dissout une partie de la gélatine; les réactifs indiquent nettement sa présence. Par le refroidissement la gélatine végétale ne se précipite pas; si on y ajoute du sucre elle s'interpose entre toutes les molécules d'eau de sucre; elle les enveloppe comme d'un réseau organique qui n'est pas apparent à l'œil, mais qui est bien manifeste; en effet, que l'on veuille filtrer ce liquide, on verra qu'il en passe à peine quelques gouttes, l'eau est retenue par la gélatine.

C'est ici que je réclame toute l'attention des chimistes philosophes : si je ne me suis pas trompé, si les conséquences que je vais tirer de mes observations sont justes, la science possédera un nouveau genre de phénomènes de la plus haute importance.

Au commencement de l'expérience l'eau de sucre imprégnée de gélatine végétale paraît aussi fluide que de l'eau pure; après vingt-quatre heures d'action, quelquefois moins, elle devient aussi épaisse que du blanc d'œuf. Cette consistance s'accroît un peu les jours suivans, il se développe un peu d'acide acétique. Après quinze jours de réaction, plus ou moins, il se développe quelques flocons d'une matière blanche, et la liqueur reste alors long-temps dans un état d'inertie qu'on pourrait appeler indifférence chimique. Plusieurs chimistes ont décrit cette réaction; Laugier, dans sa note intéressante sur le suc de carottes, Vauquelin, dans l'analyse de cette ra-

cine, en parlent; plusieurs auteurs l'ont décrite sous le nom de *fermentation visqueuse*. Desfosses la nomme *fermentation muqueuse*, il en a fait le sujet d'une note dans le *Journal de Pharmacie* 1829. François, après lui, démontra que c'était ce phénomène qui se produisait dans la maladie des vins blancs appelée *graisse*.

Dix grammes de sucre pur furent dissous dans 100 grammes d'eau, ayant bouilli sur le gluten et retenant 0^{gr}, 16 de gélatine végétale.

Après quelques heures, la formation visqueuse devint apparente et je recueillis des gaz qui se dégageaient, (j'opérais à Paris au mois de septembre 1830, à la température ordinaire : voyez les observations météorologiques de ce mois, dans les *Annales*). Après quinze jours le dégagement gazeux restait à peu près stationnaire, mais je laissai finir le mois; le 30, le produit gazeux était égal à 28 centimètres cubes en ajoutant l'acide carbonique retenu par l'eau. Ce gaz était formé de 17 centimètres d'hydrogène et 11 centimètres d'acide carbonique.

La liqueur avait la consistance du blanc d'œuf, elle était très-légèrement acide. Je la fis évaporer au bain-marie en consistance sirupeuse; dans cet état je la traitai par de l'alcool à 40° bouillant, jusqu'à ce que le véhicule n'enlevât plus rien.

Je traitai le résidu par de l'alcool de degrés successivement plus faibles, comme l'indique Vauquelin dans son mémoire sur la carotte; j'obtins ainsi un produit totalement insoluble dans l'eau, dans l'alcool, ne contenant pas d'azote, en un mot du vrai ligneux. Les liqueurs hydro-alcooliques évaporées donnèrent un produit gommeux que je regarde comme identique avec l'amidon ou le ligneux soluble (obtenu par le traitement par l'acide sulfurique); en effet, traité comme eux par l'acide nitrique il ne donne pas d'acide mucique mais de l'oxalique; par

l'acide sulfurique faible, comme eux il donne du sucre de raisin, ce que ne fait pas le principe immédiat connu sous le nom de gomme, produit d'une autre formation, comme je le prouverai plus longuement dans un autre travail.

Les liqueurs alcooliques à 40° évaporées ne fournissent pas du sucre aussi pur que celui employé; non-seulement il contient la gélatine végétale, mais sa constitution est encore profondément altérée; il ne donne pas de cristaux nettement terminés comme le sucre de cannes, il se groupe plutôt comme celui de fruit; sa saveur le rapproche de ce dernier; certainement il en existe dans ce produit.

Mais il faut dire que depuis deux ans j'ai répété cette expérience un nombre considérable de fois, et que ces derniers résultats n'ont pas été constans. Après quelques jours d'opération on obtient constamment du sucre de cannes; mais quand l'opération a bien marché, quand l'expérience est prolongée plus d'un mois, on ne peut en faire cristalliser. Dans quelques-unes de mes opérations j'ai obtenu des cristaux que leur forme et leur saveur rendaient identiques avec la mannite; mais il est extrêmement difficile de diriger toutes les circonstances de cette opération pour obtenir des résultats semblables. Quelquefois, avec toutes les précautions imaginables, on n'obtient pas de production visqueuse: il en est de même dans toutes les actions organiques que nous voulons conduire.

Cependant l'opération que j'ai décrite a eu une marche parfaitement régulière, et je regarde comme certains les nombres suivans que m'a fournis cette expérience.

10 grammes de sucre pur, dissous dans 100 grammes d'eau contenant 16 centigrammes de gélatine végétale, m'ont donné de produit desséché à 100° :

	gr. centi.
Ligneux.	0,47
Gomme.	4,25
Matière sucrée.	4,90
	<hr/>
	9,62
Dont il faut défalquer.	0,16 de gélatine végétale.
	<hr/>
Reste, produit par 10 gram. sucre.	9,46 (1).

C'est une chose fort remarquable que de voir un liquide fluide comme de l'eau devenir en quelques heures épais comme du blanc d'œuf, et cela sous l'influence de quelques centigrammes de matière; mais si, ne nous arrêtant point aux apparences, nous voulons pénétrer dans l'intérieur de ce phénomène, nous y trouverons quelque chose de bien plus digne de nos méditations.

Si on soumet le ligneux, l'amidon, à toutes les influences de désorganisation, et parmi ces influences je citerai au premier rang la chaleur prolongée, les acides, et parmi ceux-ci le sulfurique, la matière organisée descendra l'échelle de l'organisation; elle se convertira, comme on le sait, en un principe qu'on a appelé gommeux. Si sur ce principe on fait réagir des agens de destruction, dont on puisse modérer l'effet, les acides, et le sulfurique étendu est encore le meilleur, ce principe gommeux se

(1) Desfosses, dans le mémoire intéressant que j'ai cité, a obtenu par le calcul une quantité plus grande de produits gommeux que de sucre employé; il a obtenu aussi proportionnellement par expérience moins de ce produit, mais il en détermine la quantité par élimination du sucre par la fermentation; mais peut-on affirmer que le produit gommeux, sous l'influence du ferment, ne se convertisse pas en sucre et de là en alcool? Il a desséché le mélange du quart de tous les produits, mais ce mélange se débarrasse difficilement d'eau hygrométrique. Il appuie ses résultats sur la raison que la gomme contient plus d'eau que le sucre; le contraire est vrai, car ce n'est pas de la gomme arabique qui se forme; c'est de l'amidon ou du ligneux solubles, identiques avec l'amidon pour leur composition et la manière dont ils se comportent, et les analyses très-précises de William Prout, et celles de tous ses devanciers, s'accordent à dire que le sucre contient plus d'eau que ces corps.

convertira lui-même en un autre corps moins élevé dans l'organisation que lui, et ce corps est le sucre.

Ces faits sont pour moi aussi clairs que des vérités mathématiques ; si je n'en indique pas ici toutes les preuves, c'est que ce travail est réservé pour un mémoire inaugural qui dans quelques mois sera publié.

Eh bien, que se passe-t-il dans l'expérience que j'ai décrite plus haut ? ce n'est pas du ligneux qui devient principe gommeux, du principe gommeux qui devient sucre, mais précisément le contraire : ce n'est donc pas, comme dans les fermentations, un phénomène de désorganisation ; c'est un vrai phénomène d'organisation.

Ce réseau organique de gélatine végétale assimile l'eau de sucre ; c'est une action vitale des plus manifestes et qui sort de la sphère de tout ce que la chimie a pu produire jusqu'ici.

Voilà de la vie hors d'un être vivant ; il ne faut donc pas appeler ce phénomène fermentation muqueuse, mais *formation muqueuse*.

Gélatine végétale sur le sucre de fruits. — J'ai substitué au sucre de cannes, dans ma décoction de gélatine végétale, du sucre de fruits obtenu des raisins du midi de la France, et du sucre de fécule ; avec ces deux produits séparément, je n'ai jamais obtenu de formation muqueuse.

Ces faits m'ont paru si extraordinaires que j'ai recommencé cinq fois la même expérience, et toujours j'ai obtenu le même résultat, il ne s'est jamais développé d'alcool, mais toujours une proportion notable d'acide acétique.

Si je ne me suis pas trompé, ce moyen serait excellent pour distinguer le sucre de cannes du sucre de fruits ; mais il est une objection qui se présente naturellement : les vins qui tournent à la graisse ne contiennent pas de sucre de cannes ; cependant on pourrait dire que, dans une certaine période du travail du vin, le sucre de fruits se

convertit dans ces vins blancs en sucre de cannes ; ceci ne repose sur aucune expérience, tandis qu'il est certain que cinq fois avec le sucre et de fruits et de fécule je n'ai pas obtenu de formation muqueuse.

Colin a étudié comme nous l'action de la gélatine végétale sur l'eau de sucre dans les deux mémoires qu'il a publiés sur la fermentation ; en effet la gliadine de Taddei n'est autre chose que la gélatine végétale d'Einhof ; il a obtenu des résultats différens des nôtres, mais il est facile de voir qu'il s'est placé dans des circonstances différentes. Dans ce qui va suivre je ne serai pas toujours d'accord avec cet estimable chimiste ; mais je suis loin de vouloir en arguer contre l'habileté de ce savant, cela prouvera seulement combien sont délicates les recherches de cette nature.

Albumine végétale, fibrine, albumine et gélatine animales, gluten. — Dans des flacons contenant 1000 grammes d'eau et 100 grammes de sucre, j'ai ajouté 1°. de l'albumine végétale provenant du gluten ; 2°. de la fibrine ; 3°. de l'albumine animale glaireuse ; 4°. de la gélatine animale ; 5°. du gluten frais : 10 grammes de chacune de ces substances.

Dans tous les cas, soit que le flacon contînt ou de la gélatine animale, ou de la fibrine, ou de l'albumine animale ou végétale, il y a toujours absorption de gaz oxygène, ce qui est manifeste quand on opère en vase clos ; ce phénomène est connu ; mais ce que M. Colin n'énonce pas, c'est que toujours il y a formation d'acide acétique et en proportion très-notable. Cette formation précède toujours la formation d'alcool.

Mon opération était commencée le 2 octobre 1830, à la température ordinaire. Le 15 je distillai une partie de mes liqueurs, et je n'obtins aucune trace d'alcool, mais une quantité notable d'acide acétique. Je transportai mes flacons dans une étuve chauffée à 30° centigrades ; là,

après trois jours, quelques symptômes de fermentation alcoolique se déclarèrent dans le flacon contenant le gluten, puis dans celui contenant l'albumine végétale. Après quinze nouveaux jours d'exposition à cette température, je distillai; j'obtins des liqueurs très-pauvres en alcool; celle provenant du gluten en contenait le plus. Venait ensuite l'albumine végétale, puis la fibrine. Les liqueurs provenant de l'albumine animale et de la gélatine ne m'en donnèrent aucune trace; mais toutes mes liqueurs distillées contenaient de l'acide acétique: la plus grande partie du sucre était indécomposée. Parmi ces liqueurs, la plus riche en acidité était celle qui provenait de l'action de l'albumine végétale.

Dans toutes mes expériences il n'y eut jamais de fermentation alcoolique nettement établie. Le sucre resta en grande partie indécomposé entre deux forces rivales, dont l'une tendait à la convertir en acide acétique, et l'autre en alcool et acide carbonique.

Colin dit que le gluten putréfié agit avec beaucoup plus d'énergie comme ferment alcoolique que le gluten frais. Pour vérifier cette assertion, j'ai fait de nombreuses expériences; comme lui j'ai substitué au gluten frais dix grammes de ce produit ayant subi cinq jours d'altération spontanée; le reste de l'expérience comme ci-dessus. Comme il l'annonce, la fermentation alcoolique fut plus prompte et plus vive; mais, au lieu d'employer du gluten altéré seulement par cinq jours de fermentation à la température ordinaire, je lui substituai du gluten rendu putride par vingt-cinq jours de contact avec un peu d'eau à une température de 35°; alors les phénomènes changèrent de face. J'opérai dans une cloche sur le mercure à 30° de température. Après un mois d'expérience il n'y avait de gaz formé pas la moitié du volume du liquide. Je ne pus découvrir dans mes liqueurs aucune trace d'alcool; mais la quantité d'acide acétique était

si grande, que les liqueurs pouvaient passer pour du bon vinaigre.

Je répétais mon expérience après trois mois d'altération du gluten; j'obtins des résultats parfaitement semblables. La quantité de gaz formé fut encore plus minime, elle n'égalait pas la dixième partie du liquide; elle ne provenait pas des élémens du sucre, car du même gluten putréfié, délayé dans de l'eau pure sans sucre, me donna autant de gaz, qui, dans tous les cas, était formé d'acide carbonique et d'hydrogène en proportion variable: la quantité de ce dernier n'était jamais plus du sixième du mélange.

Fourcroy et Vauquelin firent une expérience semblable et ils n'obtinent *aucun dégagement de gaz*, et le sucre fut en partie converti en acide acétique.

J'avais conservé de ce gluten en putréfaction pendant treize mois; après ce temps, j'en mis en contact avec de l'eau de sucre: je m'attendais à ne voir aucune production gazeuse; mais mon attente fut trompée, il se dégagait peu à peu une quantité considérable de gaz acide carbonique, et dans cette expérience la fermentation alcoolique marcha parallèlement avec la fermentation acide.

De ces expériences on peut tirer deux conclusions importantes.

1°. Que l'action des matières animales comme ferments alcooliques n'est nullement en rapport avec l'intensité de leur putréfaction.

2°. Que la production d'acide acétique peut avoir lieu sans production antérieure d'alcool. Car si cela était on eût obtenu une quantité considérable de gaz acide carbonique, ce qui n'a pas eu lieu.

Les expériences précédentes ont prouvé, et avant elles celles de M. Colin, que si toutes les substances organiques azotées peuvent servir de ferments alcooliques, ces ferments n'ont qu'une action équivoque, variable,

peu énergique; il n'en est pas de même de ce corps que Thenard a nommé ferment; son action est prompte, énergique, entière, et l'alcool et l'acide carbonique sont les produits rapides, dominans, essentiels de la transformation qui s'effectue sous leur influence. Quelle est donc la nature de ce corps? La question est entière, malgré les nombreux travaux dont elle a été l'objet.

Avec des chasselas bien mûrs j'ai obtenu du moût que j'ai immédiatement filtré. Ce moût bien limpide, soumis à l'ébullition, s'est troublé d'une manière peu sensible, mais qui n'en était pas moins manifeste; on a séparé par le filtre des flocons peu nombreux, mais qui présentaient tous les caractères de l'albumine végétale concrétée par la chaleur.

Le suc filtré après l'ébullition, mélangé avec quelques gouttes d'un macératum de noix de galles, a donné un précipité identique avec celui que fournit la gélatine végétale avec ce même macératum.

Des grains de chasselas privés par dissection de leurs pellicules et de leurs pepins furent exprimés dans un linge; on obtint une matière glutineuse d'une couleur verdâtre, qui, après avoir été lavée, fut traitée par de l'alcool concentré bouillant; ce dissolvant laissa par son évaporation une petite proportion d'un produit qu'on ne pouvait méconnaître pour de la gélatine végétale altérée par une matière colorante. La partie indissoute, outre quelques fibres ligneuses, contient une proportion notable d'albumine végétale concrète.

Nous avons vu que les principes immédiats azotés qui se trouvent dans l'albumen de l'orge sont encore de l'albumine et de la gélatine végétales; si on examine le moût obtenu avec cet orge, on peut très-facilement y démontrer la présence de ces deux corps.

Mais ne nous arrêtons pas seulement à la nature des principes azotés qui se trouvent dans ces moûts de grains

ou de raisins ; examinons avec quelque soin les matières connues sous le nom de *levures*, qui développent avec tant d'énergie la fermentation alcoolique. Colin, et beaucoup d'autres avant lui, l'ont déjà fait, mais il reste encore quelque chose à découvrir.

Si on prend de la levure de bière et qu'on la lave avec de l'eau froide, on obtient des liqueurs que Colin a examinées avec beaucoup de soin et sur lesquelles nous reviendrons.

Si on traite le résidu, qui ne donne plus rien par l'eau froide, par de l'eau pure bouillante, on obtient des liqueurs qui filtrent avec la plus grande difficulté, et qui souvent ne filtrent pas ; ces liqueurs précipitent par la noix de galle et font éprouver au sucre la formation visqueuse ; en un mot ce sont de véritables solutions de gélatine végétale.

Si on traite la levure, épuisée par l'eau, par l'alcool, on obtient ce produit :

La partie insoluble dans l'eau froide et bouillante et dans l'alcool, traitée par de l'eau de potasse, se dissout en grande partie, et la portion qui se dissout a toutes les propriétés de l'albumine végétale. Le produit indissous peut être pris pour du ligneux.

La portion de la levure qui se dissout par l'eau froide, est, comme on sait, un ferment assez actif, mais beaucoup moins que la levure qui l'a fournie. Il est plus difficile de déterminer quelle est la nature de cette solution, car les principes dont elle se compose sont profondément altérés et sont mélangés avec beaucoup d'autres corps.

Ces liqueurs rougissent le papier de tournesol. Si on les sature avec une quantité seulement suffisante de carbonate de soude, et qu'on les soumette à l'ébullition, on obtient des flocons d'une matière animale qui présente tous les caractères de l'albumine ; si dans la

liqueur filtrée après l'ébullition on ajoute quelques gouttes de teinture de noix de galles, il se forme un précipité identique avec celui de gélatine végétale dont nous avons si souvent parlé.

Si on fait évaporer ces liqueurs après les avoir saturées avec le carbonate de soude, et privées par filtration des flocons albumineux qui se séparent par l'ébullition, on obtient un produit salin qui, étant convenablement chauffé pour détruire les matières organiques, donne par l'addition de l'acide sulfurique des quantités sensibles d'acide acétique.

Ces expériences prouvent que les parties essentielles de la levure qui se dissolvent dans l'eau froide sont encore de l'albumine et de la gélatine végétales dissoutes à la faveur de l'acide acétique, mais dans un état particulier d'altération : l'eau de sucre dissout ces principes beaucoup mieux que l'eau pure ; on connaît l'expérience de Doebereiner qui, en traitant la levure par le double de son poids de sucre, obtint un liquide sirupeux presque transparent. Cette propriété, trouvée par le professeur d'Iéna, explique pourquoi les levures se séparent des liqueurs dont le sucre a été détruit et remplacé par de l'alcool.

Les levures de raisin nous donnèrent les mêmes produits essentiels que la levure de bière.

Il faut conclure de tout ce qui vient d'être exposé, que les corps connus sous le nom de ferments, de levures, ne sont point des principes immédiats simples, mais qu'ils résultent de l'union de deux principes dont les deux actions sur l'eau de sucre sont essentiellement différentes : la gélatine végétale qui transforme le sucre en ligneux et en produit muqueux, et l'albumine qui détermine principalement la formation d'acide acétique. Ces deux principes réunis dans de certaines proportions, et dans des circonstances convenables d'altération, déterminent dans le mode d'arrangement des élémens du sucre des changemens

aussi rapides que merveilleux, qui en font de l'alcool et de l'acide carbonique.

Fermentation acide. — Si nous portons notre attention sur les phénomènes de la transformation, connue sous le nom de fermentation acide, nous y trouverons des faits non moins curieux.

Chaptal a prouvé que les vins vieux privés de principes azotés n'étaient plus susceptibles de se convertir en acide, et qu'ils ne recouvraient cette propriété qu'en leur rendant ces principes.

Nous avons vu que tous les principes immédiats organiques azotés jouissaient de la propriété de déterminer la transformation du sucre en acide acétique; que ces principes, dans un certain état de décomposition, possédaient cette propriété exclusive; mais dans toutes les expériences la transformation a été lente et incomplète; on connaît cependant des circonstances qui rendent cette transformation et rapide et complète. Etudions-les avec quelque soin.

On sait qu'il est plusieurs conditions essentielles pour que la transformation des liqueurs acétifiables en acide acétique ait lieu promptement, 1°. la température de 25 à 30°; 2°. le libre accès de l'air; 3°. la présence d'un vinaigre bien fait; mais ces conditions ne suffisent pas, comme nous le verrons.

Vinaigre d'esprit. — On sait que depuis long-temps on emploie en Allemagne un procédé d'acétification très-énergique, qui depuis plusieurs années a pénétré dans nos départemens du nord et de l'est, et qui commence à être en usage à Paris.

On prend des copeaux de hêtre; après les avoir lavés avec de l'eau bouillante et les avoir fait sécher, on les fait bouillir plusieurs fois avec du très-bon vinaigre. Les copeaux ainsi préparés, on en remplit un tonneau à large ouverture. On verse dans ce tonneau de l'eau légèrement alcoolisée, et une liqueur qu'on appelle ferment (formée

par l'action de l'orge germée sur le seigle par l'intermède de l'eau : cette liqueur contient des principes fixes en proportion supérieure à l'alcool employé). Après deux jours de manipulation, la liqueur est convertie en bon vinaigre; on dit que l'alcool s'est acétifié, mais il n'a disparu de ce principe que ce qu'a pu enlever l'évaporation; c'est le prétendu ferment dont les élémens se sont transformés en acide acétique; mais laissons cette discussion et passons aux expériences.

Si, sur les copeaux préparés comme je l'ai dit avec du très-bon vinaigre, on verse de l'eau de sucre, la conversion, au lieu de durer deux jours, se prolongera plus de huit jours et le vinaigre sera imparfait. Si après avoir soutiré ce vinaigre on y verse de nouvelle eau de sucre, la transformation sera plus lente et plus incomplète encore. Si sur des copeaux nouvellement préparés on verse de l'eau de sucre, tenant en suspension du gluten, ou de la gélatine, ou de l'albumine végétales ou animales, la transformation ne sera pas beaucoup plus énergique. Si on substitue à ces principes du gluten putréfié, la formation d'acide acétique sera plus abondante et plus prompte; mais si au lieu de cela on y ajoute du sucre qui aura fermenté pendant quelques heures avec de la levure de bière ou de raisin, la transformation en acide acétique sera alors des plus vives et des plus complètes. Si on recherche dans ces vinaigres la présence de l'albumine et de la gélatine végétales employées pour la transformation, si on peut en décèler la présence ce ne sont plus que des traces; ces produits ont disparu. Si on opère dans des vases clos avec le contact du gaz oxygène, ce gaz est absorbé, mais il est converti en acide carbonique, volume égal, certainement aux dépens de ces principes azotés qu'on ne retrouve plus. Si on prend du vinaigre, qu'on le sature avec un alcali et qu'on distille, le produit, outre l'alcool, contiendra une

quantité sensible d'ammoniaque. La gélatine et l'albumine végétales se sont donc, dans l'acétification, converties, en absorbant du gaz oxygène, en acide carbonique et en ammoniaque.

Maintenant que nous connaissons la nature des principes azotés qui se trouvent dans les liqueurs acétifiables, et leur réaction, nous pouvons rendre compte d'un phénomène fort curieux de vinaigrerie, qui souvent est très-nuisible aux fabricans.

Quand la transformation languit, lorsqu'on emploie des vins blancs, de la bière, des moûts de grains, ou divers autres liqueurs de ce genre, il arrive fort souvent que les tonneaux sont embarrassés d'une production membraneuse qui en tapisse le fond, qui surnage les liqueurs, et qui quelquefois devient très-abondante; les vinaigriers savent fort bien que cette production a lieu aux dépens de la qualité de leurs produits, aussi s'empressent-ils de supprimer le tonneau ou mère où cette formation se manifeste. J'en ai vu un où elle était des plus abondantes; j'ai examiné le liquide, j'ai vu qu'il ne contenait plus d'albumine végétale, qui se décomposait la première, mais une proportion notable de gélatine végétale qui résistait à la décomposition, et qui, loin de favoriser la transformation du principe sucré ou *congénère* en acide acétique, s'organisait et se transformait en ligneux, résultat assurément fort remarquable mais qui ne convient pas aux vinaigriers.

Résumé et conclusion.

Tous les principes immédiats azotés que nous avons examinés peuvent déterminer d'une manière plus ou moins énergique les fermentations saccharine, alcoolique et acide. La puissance de leur action ne dépend pas de leur degré de désorganisation.

Des mélanges naturels d'albumine et de gélatine végétales peuvent devenir, par une altération qui leur est propre, de vrais ferments saccharins et alcooliques. Ce sont ces mélanges qui constituent les levures.

La fermentation alcoolique paraît être la continuation de la fermentation saccharine; les mêmes principes, les mêmes mélanges qui déterminent la formation du sucre aux dépens de l'amidon, déterminent la formation de l'alcool aux dépens du sucre; et l'un et l'autre sont des phénomènes de destruction.

Il n'existe point de levures acétiques; quand l'altération de l'albumine et de la gélatine végétale est lente modérée, incomplète, elle détermine dans l'eau de sucre la fermentation alcoolique; quand au contraire cette décomposition, avec l'aide de l'oxygène et d'une température de 30°, est rapide et complète, sous l'influence de cette désorganisation l'eau de sucre se convertit en acide acétique (1).

La production de sucre dans la germination, dans la maturation des fruits, est une vraie fermentation saccharine, identique avec celle que nous avons étudiée.

Les levures sont composées de deux principes, la gélatine et l'albumine végétales qui réagissent sur l'eau de sucre d'une manière essentiellement différente.

L'albumine végétale détermine dans cette eau la transformation acide et alcoolique, mais la première plus facilement et plus énergiquement que la seconde; c'est un phénomène de désorganisation.

La gélatine végétale au contraire change le sucre en

(1) La fermentation acide n'est pas la suite de la fermentation alcoolique comme on l'a répété à satiété, mais une action rivale indépendante au contraire; si les liqueurs alcooliques subissent la fermentation acide, c'est que les levures en se décomposant complètement sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène, réagissent sur les principes sucrés ou congénères qu'a épargnés la fermentation alcoolique.

principe muqueux, en bois. C'est un vrai phénomène d'organisation.

Ces deux substances rivales étant réunies en proportions convenables, si leur altération est modérée, si l'oxygène de l'air ne s'est trouvé que pour leur donner le premier mouvement nécessaire à leur action, alors elles changent le sucre en alcool, en acide carbonique, et sont de vrais ferments alcooliques; mais si une température élevée, si l'accès de l'oxygène rend leur altération plus profonde et plus rapide, ce n'est plus de l'alcool et de l'acide carbonique dont elles déterminent la formation aux dépens du sucre, mais de l'acide acétique, et elles deviennent les meilleurs excitans de la fermentation acide.

MÉMOIRE N°. IV.

MÉMOIRE

SUR

LA FERMENTATION ACIDE,
EN RÉPONSE

AUX QUESTIONS PROPOSÉES

PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE,

PAR M. GAULTIER DE CLAUBRY,

PROFESSEUR DE CHIMIE.

« La fermentation alcoolique est la seule qui soit
bien spécifiée dans l'état actuel de la science...
Toutes les autres ne le sont que par leurs
produits. »

CHEVREUL, *Dict. des sc. naturelles*.

Lorsqu'on remonte par la pensée jusqu'à l'origine de la plupart des arts, on est surpris de trouver mis en usage une foule de procédés auxquels les sciences parvenues à un grand degré de perfection, conduiraient peut-être encore difficilement. La nécessité de satisfaire à leurs besoins réels, et plus tard le désir de se procurer des jouissances que nécessitent les besoins factices qu'engendrent le luxe et l'usage des richesses, sont la plupart du temps les mobiles qui conduisent les hommes à d'utiles inventions.

Il est des arts dont l'origine se perd dans la nuit des temps, mais dont les pratiques ont peu varié dans la succession des siècles : tel est l'art de fabriquer le vinaigre.

Aussitôt que les hommes ont fait usage de liqueurs fermentées, il est facile de concevoir qu'on ait pu obtenir du vinaigre par l'altération qu'ont éprouvée quelques-unes d'entre elles ; il a suffi d'abandonner les matières fermentées à elles-mêmes pour obtenir ce résultat. Les travaux des chimistes et les progrès des sciences ont fait éprouver peu de changemens aux procédés mis en usage pour se procurer du vinaigre, et si la différence de nature des liqueurs fermentées employées pour les préparer en apporte dans les qualités des vinaigres obtenus, c'est à des substances étrangères qu'on doit les attribuer. Le produit principal est toujours le même, mais ses propriétés peuvent être plus ou moins masquées par la présence des diverses matières qui accompagnent l'alcool dans les différentes liqueurs fermentées. C'est ainsi que le vinaigre de vin diffère, sous quelques rapports, de celui de bière, de poiré, etc., comme ces liqueurs elles-mêmes diffèrent entre elles, ayant un principe commun, l'alcool, qui en fait la base et qui donne naissance à l'acide.

Sous le rapport chimique, il est donc probable que la formation du vinaigre, au moyen de l'alcool, est accompagnée des mêmes phénomènes, et qu'à part quelques légères différences provenant des substances qui accompagnent l'alcool, on peut établir une même théorie pour la formation du vinaigre, toutes les fois qu'il provient de l'altération de ce composé.

Bien avant que la chimie eut fait assez de progrès pour éclairer les phénomènes que les arts nous présentent, on avait admis sous le nom de *fermentation* un grand nombre d'actions chimiques très-différentes. Après beaucoup de variations à cet égard, on a fini par donner ce nom à des décompositions spontanées qu'éprouvent les sub-

stances organiques et qui sont caractérisées par une action plus ou moins tumultueuse et un dégagement de gaz qui semble produire une ébullition. Nous ne chercherons pas à tracer ici l'histoire de la fermentation qui l'a été d'une manière si distinguée par M. Chevreul, dans un excellent article du *Dictionnaire des sciences naturelles* (1); nous nous contenterons de signaler, d'après lui, la difficulté où l'on est de réunir sous un titre semblable des phénomènes aussi essentiellement différens que ceux que nous offrent les diverses fermentations qui ont été admises.

Lorsqu'il s'agit de la combustion, il est nécessaire de se bien entendre sur la valeur des expressions, pour comprendre sous le même nom ou séparer des actions que l'on pourrait réunir dans un autre ordre d'idées. Ainsi, pour les chimistes qui tiennent encore à la théorie de la combustion de Lavoisier, ce phénomène est toujours dû à une combinaison de l'oxygène avec un corps combustible, et les phénomènes que présentent particulièrement le chlore avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine; le soufre avec le plomb, le cuivre par exemple, ne sont point dus à une combustion, quoique rien ne puisse les distinguer des premiers que la nature même des substances entre lesquelles l'action s'exerce; et en même temps on est obligé de ne pas regarder comme des combustions, ou d'admettre sous le nom de combustions lentes, toutes les combinaisons des corps combustibles avec l'oxygène quand elles se produisent sans dégagement de chaleur et de lumière: ici les phénomènes apparens ne constituent pas seuls la combustion, mais la présence de l'oxygène est indispensable.

Mais si, sans s'arrêter à la nature des corps qui réagissent, on considère en lui-même le phénomène de la combustion, on ne peut plus le considérer que comme un

(1) Tom. 16, pag. 432.

mode général d'action chimique que peuvent présenter des corps de nature très-différentes, toutes les fois qu'ils réagissent puissamment l'un sur l'autre, et dans ce cas ce sont les phénomènes seuls qui se présentent qui constituent la combustion.

En appliquant ces idées au phénomène que l'on a appelé fermentation, on ne peut réunir ensemble les diverses actions qui y donnent lieu par la nature des matières qui réagissent et des produits qui se forment, puisque chacune d'elles a lieu sur des substances différentes et donne lieu à des produits qui sont aussi essentiellement différens. Il faudrait donc qu'un même, ou une série de mêmes phénomènes accompagnassent ces diverses actions chimiques pour qu'un même nom pût leur être donné. Il n'en est rien cependant : et, tandis que la *fermentation vineuse* est accompagnée d'un mouvement plus ou moins tumultueux, d'un abondant dégagement de gaz, la *fermentation acide* donne lieu à l'absorption d'une partie de l'air et s'effectue sans phénomènes apparens. Nous devons donc conclure avec M. Chevreul (1) « que la définition rationnelle de la fermentation est susceptible de s'appliquer à un trop grand nombre d'actions chimiques pour que l'on puisse, dans les traités de chimie organique, faire un traité distinct des fermentations. »

Jusqu'ici, en effet, la fermentation alcoolique est seule caractérisée par des phénomènes particuliers et par la nature des produits auxquels elle donne naissance ; et, si, d'une part, certains chimistes ont admis la fermentation *panaire*, la plupart l'ont rejetée quoiqu'elle soit caractérisée, ainsi que la fermentation que l'on a appelée *visqueuse* ou *gommeuse*, par un dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Ce qui a été publié à ce sujet ne paraît pas justifier suffisamment l'adoption d'une sorte de fer-

(1) Loc. Cit., pag. 454.

mentation particulière pour rendre compte des différences qu'elle offre avec la fermentation alcoolique. En effet, dans la fermentation *panaire* il se forme peut-être du sucre aux dépens de l'amidon, comme semblent le prouver les expériences de Pleischl (1); mais il se forme particulièrement de l'alcool et de l'acide carbonique qui constituent essentiellement la fermentation alcoolique, et qui suffisent pour donner lieu aux phénomènes de la panification. A la vérité, on trouve ici un dégagement de gaz hydrogène, comme l'a prouvé Pleischl et comme je m'en suis assuré par beaucoup d'expériences; mais l'amidon seul, en contact avec l'eau, en dégage assez abondamment ainsi que du gaz carbonique, comme il résulte des expériences de Saussure (2). Le gluten donne lieu, dans sa décomposition putride avec l'eau, à un dégagement de gaz semblable, que l'on retrouve encore dans un grand nombre de semences, par exemple dans les pois, les fèves de marais abandonnées sous l'eau pendant quelque temps: diverses espèces de champignons, comme l'avaient annoncé MM. de Humboldt et de Candolle, et comme les expériences de M. Marcet l'ont bien prouvé (3), dégagent une grande quantité d'hydrogène lorsqu'on les expose sous l'eau à l'action du soleil; et nous retrouvons encore le même dégagement de gaz dans ce qu'on a appelé la *fermentation visqueuse*, où l'alcool est produit en très-faible quantité et dans laquelle l'acide carbonique est mêlé d'hydrogène dans les proportions qui paraissent fixes pour certains mélanges, ainsi que l'a observé M. Desfosses dans un bon mémoire à ce sujet (4).

Comme dans l'altération spontanée qu'éprouvent l'ami-

(1) Journ. fur. techn. und Okon. chem., tom. 6, 4^e. cah., 1829.

(2) Annales de Chim. et de Phys., tom. 11, pag. 379.

(3) Annales de Chim. et de Phys., tom. 40, pag. 318; Bullet. univ. de Chim. et de Phys., août 1829.

(4) Journ. de Pharm., novembre 1829, pag. 602.

don ou le gluten en contact avec l'eau, il y a dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sans aucun des phénomènes qui accompagnent la fermentation alcoolique, et que dans la fermentation *glutineuse* on obtient les produits habituels de la fermentation alcoolique, qui se trouvent accompagnés seulement de gaz hydrogène et de la formation d'une substance gommeuse qui empâte la liqueur, ne sommes-nous pas en droit de conclure avec M. Chevreul, « que la fermentation alcoolique est la seule » qui soit bien spécifiée dans l'état actuel de la science, » tandis que les autres ne sont caractérisées que par leurs » produits? »

Nous croyons devoir encore insister ici sur ces idées, à l'occasion de la fermentation *visqueuse* dans laquelle il se forme abondamment une substance gommeuse qui donne à la liqueur des propriétés particulières. Quoique cette substance n'ait pas été analysée, on peut admettre qu'elle se rapproche de la nature de la gomme arabique dont elle rappelle plusieurs des propriétés; et comme la gomme ne diffère pas sensiblement du sucre pour la proportion de ses principes constituans, serait-il absurde d'admettre que cette substance, qui est peut-être *isomère* avec le sucre, n'a besoin pour se produire que de quelques circonstances favorables; que le sucre se transformerait peut-être tout entier en cette substance, si une partie n'échappait au mode d'action qui exerce ici son influence pour produire les phénomènes ordinaires de la fermentation alcoolique, et que le dégagement d'hydrogène que l'on obtient est dû à l'action du gluten ou du ferment qui ont été employés?

D'après cette manière de voir, que nous semble confirmer tout ce que nous avons observé dans un travail sur les diverses fermentations auquel celui que nous adressons à la Société nous a conduit, il n'y aurait qu'une seule opération que l'on dût qualifier du nom de fermentation,

la *fermentation alcoolique*, et tous les phénomènes que l'on a réunis sous ce nom deviendraient des caractères particuliers à l'amidon, au sucre, etc.; encore ne conviendrait-il pas mieux de renfermer la fermentation alcoolique dans l'histoire du sucre, en y réunissant les phénomènes particuliers de la fermentation visqueuse, puisque le dégagement du gaz qui caractérise la production de l'alcool n'est pas plus extraordinaire, dans la réaction du sucre et du ferment, que celui que présentent une foule de décompositions de substances du règne inorganique par des agens convenables qui n'offrent peut-être que cela de particulier, qu'il faut des actions plus énergiques, pour y donner naissance d'une manière apparente, que dans l'altération des substances du règne organique dont la composition plus compliquée rend l'altération plus facile.

Lorsqu'il y a deux ans la Société de pharmacie proposa le programme des prix sur la fermentation acide, elle demanda la solution de cinq questions qui renfermaient tout ce que l'on peut désirer savoir sur ce phénomène; et quoique depuis elle ait restreint à deux celles qui avaient été posées, il m'a semblé que ce serait entrer plus complètement dans ses vues que de s'occuper des trois autres, et que le travail qui lui serait présenté pourrait mériter d'attirer plus particulièrement son attention; c'est ce but que je me suis proposé: la Société jugera si j'y suis parvenu.

Les auteurs qui se sont occupés de la fermentation acide ne sont pas d'accord sur les phénomènes qu'elle présente. Nous ne citerons pour preuve de ce que nous avançons, qu'un seul fait:

Tandis que la plupart des auteurs ont admis, avec

Rozier, que l'air est absorbé dans la formation de l'acide acétique, un observateur dont l'exactitude est connue et les recherches appréciées, Saussure, conclut de ses expériences que l'oxygène n'est pas absorbé, mais sert seulement à produire une quantité proportionnelle d'acide carbonique (1).

Nous emploierions trop de temps si nous voulions énumérer ici les principes opposés sur lesquels sont basées les idées que l'on a émises relativement à l'acétification. Il nous semble plus utile d'entrer immédiatement dans notre sujet, et de nous occuper de la solution des questions proposées par la Société.

Celles qui composent le programme de 1830 sont les suivantes :

1°. Indiquer d'une manière précise les conditions qui déterminent la transformation de l'alcool en acide acétique;

2°. Indiquer les phénomènes qui accompagnent cette transformation, et tous les produits qui en résultent.

Ces questions sont loin d'offrir l'intérêt de celles du précédent programme, et leur solution ne nous paraîtrait pas suffisante pour se faire une idée exacte de l'acétification. En effet, elles supposent résolue l'une des plus importantes questions que l'on puisse soulever à ce sujet : L'acide acétique est-il toujours donné par l'alcool, et par conséquent la formation de ce dernier produit précède-t-elle toujours celle de l'acide acétique?

Nous chercherons donc à répondre aux cinq questions du précédent programme, et nous rappellerons que, d'après les idées que nous avons émises sur la fermentation en général, ce nom ne doit être conservé que pour la *formation de l'alcool*, et alors celui d'*acétification* nous paraît le seul propre à désigner la *fermentation acide*.

(1) Rech. sur la végétation, pag. 136.

- 1^{re}. Question. *Déterminer quels sont les phénomènes essentiels qui accompagnent la transformation des substances organiques en acide acétique, dans l'acte de la fermentation ?*
- 2^e. *La formation de l'acide acétique est-elle toujours précédée de la formation de l'alcool, comme la formation du sucre précède celle de l'alcool dans la fermentation alcoolique ?*
- 3^e. *Quelles sont les matières qui peuvent servir de ferment pour la fermentation acétique, et quels sont les caractères de ces ferments ?*
- 4^e. *Quelle est l'influence de l'air dans la fermentation acide, et comment agit-il ? Joue-t-il le même rôle que dans la fermentation alcoolique, ou bien est-il absorbé ? Devient-il partie constituante de l'acide, ou enfin forme-t-il des produits étrangers ?*
- 5^e. *Etablir en résumé une théorie de la fermentation acide en harmonie avec tous les faits observés.*

Nous ferons d'abord remarquer que l'ordre de ces questions n'est pas parfaitement rationnel, et qu'il aurait fallu demander d'abord quelle était l'influence de l'air dans l'acétification, et si la production de l'alcool devait toujours précéder celle de l'acide acétique, avant de vouloir connaître les phénomènes qui accompagnent la fermentation acide, et qui peuvent différer essentiellement selon la solution de la 1^{re}. question. Nous intervertirons donc l'ordre des questions proposées, et nous répondrons d'abord à la 4^e. du programme.

Quatrième question. *Quelle est l'influence de l'air dans la fermentation acide, etc. ?*

On sait, par une expérience journalière, que des liqueurs fermentées se transforment plus ou moins

rapidement en vinaigre, quand elles sont renfermées dans des vases imparfaitement bouchés, et l'art du vinaigrier consiste à produire ce changement dans les circonstances les plus favorables; mais on n'est pas d'accord sur l'influence que l'air exerce dans cette transformation.

L'expérience prouve encore que quand le vin passe à l'aigre dans des tonneaux et qu'on y pratique une ouverture, l'air rentre avec sifflement, ce qui semble bien indiquer qu'une partie de l'air est absorbée. Cependant Saussure (1) a fait des expériences d'où le contraire paraîtrait résulter; il a exposé à l'action de l'air, sur le mercure, du vin qui a passé à l'aigre; l'air avait diminué de volume, et une grande partie de l'oxygène avait disparu; mais il s'était formé du gaz carbonique, et M. de Saussure regarde la diminution de volume observée, comme représentée par l'absorption d'une partie de ce gaz par le vin, et pour le démontrer il a renouvelé l'expérience en saturant d'abord le vin de gaz carbonique, et alors l'oxygène a été absorbé comme précédemment; mais le volume de l'air n'a pas diminué, et M. De Saussure conclut que, dans l'acétification, l'oxygène de l'air ne sert qu'à produire du gaz carbonique et n'entre pas dans la composition de l'acide acétique.

En répétant cette dernière expérience sur de grandes quantités, on trouve que le volume du gaz est tantôt plus faible et tantôt plus considérable, et que la quantité de gaz carbonique que retient le liquide varie à mesure que l'acétification fait des progrès; aussi cet essai ne peut conduire à des conséquences rigoureuses, et il nous a d'autant plus semblé que l'emploi du vin pouvait donner lieu à des causes d'erreur que l'alcool

(1) Recher. chim. sur la végétat., pag. 140.

faible, mis dans des circonstances convenables, se transforme en acide acétique, *sans donner d'acide carbonique*, et alors il nous a paru nécessaire de nous servir d'alcool au lieu de vin pour déterminer ce qui se passe dans cette opération, pour n'avoir pas à craindre l'influence de phénomènes étrangers à l'acétification.

Il résulte des expériences de Cadet Gassicourt (1), que nous aurons occasion de citer plusieurs fois, et de celles que nous avons faites nous-mêmes à un grand nombre de reprises, que l'alcool concentré ou même étendu ne s'acétifie jamais seul, mais il passe facilement à l'état d'acide quand on le met en contact avec diverses substances. Ainsi Cadet a bien fait voir que la levure seule ou mélangée avec du mucilage ou de l'empois, pouvait servir à acétifier l'alcool. M. Chaptal a donné un procédé pour préparer en cinq jours du vinaigre avec les mêmes substances. Beaucoup d'autres mélanges donnent aussi lieu à des résultats semblables, comme nous le verrons en répondant à la troisième question.

Ici encore on pourrait obtenir quelques phénomènes accessoires à l'acétification par la présence des substances employées pour lui donner naissance, et c'est ce qui m'avait déterminé à chercher le moyen de transformer l'alcool faible en vinaigre par la seule action de l'air. Pour cela, j'avais rempli un tube de verre d'un mètre de longueur et de huit centimètres de diamètre, de boules de verres soufflées à la lampe, comme dans la cascade chimique de M. Clément, et j'avais versé dans le tube de l'alcool à 0,930 de densité qui le remplissait à peu près à moitié. Un robinet était placé à une extrémité. Le tube était agité presque continuellement et retourné sans cesse d'une extrémité à l'autre, de sorte que l'alcool présentait une grande surface à l'air. Après

(1) Ann. de Chimie, tom. 62, pag. 248.

quinze jours et une température à peu près constante de 30° centigrades, l'air n'avait pas changé de volume ni de nature et l'alcool était aussi pur qu'au commencement. L'expérience fut continuée en agitant de temps à autre le tube, et après trois mois l'alcool n'avait pas éprouvé le moindre changement.

Cependant si l'on remplit le tube de copeaux de bois de hêtre, par exemple, et qu'on recommence l'expérience en facilitant le plus possible le contact de l'alcool avec l'air, il se forme de l'acide acétique. C'est donc à la présence de la petite quantité de matière que l'alcool enlève au bois, qu'est dû le changement qu'il éprouve. Dans cette circonstance l'air diminue de volume et il faut en introduire de temps à autre en ouvrant le robinet et, si après quelques jours on analyse cet air, on n'y trouve que des traces de gaz carbonique, et, selon le temps qu'a duré l'opération, il n'y a plus que 18, 12 pour cent et même moins encore d'oxygène; aussi, dans le procédé en grand, dont nous parlerons dans un instant, est-on obligé de permettre à l'air des vaisseaux de se renouveler, sans cela l'opération languirait et la formation d'acide deviendrait extrêmement lente.

Si dans cette opération l'oxygène de l'air servait à produire de l'acide carbonique, on le vérifierait avec facilité; et des résultats qu'elle présente on peut tirer une conséquence beaucoup plus rigoureuse que de l'action de l'air sur le vin, qui peut toujours donner un peu de gaz carbonique par une fermentation alcoolique non entièrement achevée, ou un commencement de décomposition, ainsi que le fait remarquer M. Berzelius; toujours est-il que la transformation de l'alcool en acide acétique peut avoir lieu par l'oxygène de l'air et sans formation sensible d'acide carbonique.

Lorsqu'on dirige un courant de vapeur alcoolique sur une éponge ou du sous-oxide de platine, Doeberiner a

prouvé qu'il se produit de l'acide acétique et que jamais on n'observe de trace d'acide carbonique.

Un autre fait vient corroborer celui que nous venons de signaler : lorsque l'on met en contact l'acide chlorique concentré avec l'alcool, celui-ci, comme l'a prouvé M. Sérullas (1), se transforme en acide acétique très-fort, et il n'y a pas de production d'acide carbonique. J'ai répété cette expérience à diverses reprises et je l'ai variée de différentes manières sans obtenir d'autres résultats. Lorsque nous nous occuperons plus tard de la théorie de l'acétification je parlerai des phénomènes que présente cette action, mon but en ce moment *est seulement de prouver qu'il ne se produit pas d'acide carbonique dans la transformation de l'alcool en acide acétique.*

Mais une chose bien digne de remarque, et que j'ai signalée précédemment, c'est la nécessité d'un corps organique pour déterminer l'acétification de l'alcool. Il paraît du reste que le rôle que peut jouer cette substance organique consiste à former une petite quantité d'acide acétique, et qu'une fois cette faible quantité produite, l'acétification de l'alcool se continue par le seul contact de l'air; l'expérience suivante mettra cette opinion hors de doute : en répétant celle que nous avons décrite précédemment (p. 111) en mêlant à l'alcool une très-petite quantité d'acide acétique, l'alcool se transforme tout entier en cet acide en moins de quinze jours, si l'on a soin de renouveler les surfaces, et c'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé que MM. Dingler ont récemment fait connaître et dont nous parlerons plus tard.

Comme il résulte de la réponse à la deuxième question, que l'alcool n'est pas le seul corps qui donne naissance à l'acide acétique, l'oxygène joue-t-il, dans ce cas, un

(1) Ann. de Chim. et Phys., tom. 45, pag. 203.

rôle analogue à celui que nous lui avons reconnu dans son action sur l'alcool ?

Pour répondre à cette question il faut, à ce qu'il nous semble, ne faire usage que de substances bien caractérisées, afin de pouvoir constater l'état où elles se trouvent après l'acétification, et l'on est singulièrement borné dans le choix que l'on en peut faire; la gomme et le lait sont à peu près les seules substances qui remplissent les conditions que l'on désire, et si l'une peut être obtenue à l'état de pureté, il faut des corps étrangers pour lui faire éprouver l'acétification, tandis que le lait qui s'acidifie sans l'addition d'aucun corps est d'une nature compliquée, et qu'il devient très-difficile de déterminer lequel de ses principes constituans a produit l'acide qui s'y développe. Encore ici se présente la question de savoir si cet acide est de l'acide acétique ou de l'acide lactique. Les expériences que nous rapporterons ont eu pour but de déterminer quel est le corps qui donne lieu à l'acétification.

La gomme parfaitement pure, en dissolution dans l'eau, ne devient pas acide même à une température de 25 à 30°, mais si elle renferme un peu de mucilage, ou de sucre, ou qu'on y ait mélangé du gluten ou de la levure, elle passe bientôt à l'acidité; l'opération marche lentement, mais n'a pas lieu sans le contact de l'air, tandis qu'en présence de celui-ci l'oxygène se trouve absorbé, et la quantité d'acide devient d'autant plus grande, que celle d'oxygène absorbé a été plus considérable.

Une dissolution de gomme arabique bien pure dans l'eau distillée, à laquelle on ajoute du gluten frais et parfaitement lavé, ne tarde pas, à une température de 15 à 30, ou 32°, à diminuer assez sensiblement le volume de l'air qui est en contact avec elle; il s'y développe un acide en plus ou moins grande proportion, et lorsqu'après

quelques jours on arrête l'opération et qu'on sépare le gluten restant, si on évapore la liqueur à une douce température et qu'on la précipite alors par l'alcool concentré, on retrouve une partie de gomme, mais une autre partie a disparu; et si l'opération a été continuée pendant assez long-temps, la gomme est devenue liquide et ne donne plus à l'eau la même consistance. En même temps le gluten a été fortement altéré; il a perdu d'abord sa consistance et son élasticité, et plus tard il est réduit à un état de putrilage: la liqueur acquiert alors une odeur putride, et il s'y développe de l'ammoniaque. La présence du gluten rend à peu près impossible encore de déterminer quel est le principe de la gomme qui a servi à la production de l'acide, mais il reste prouvé que la gomme peut donner de l'acide acétique, et si on distille la liqueur on n'y trouve pas d'alcool.

En exposant à une douce chaleur la liqueur devenue acide, et traitant le résidu par l'alcool, on trouve dissoute une substance grasse que l'on ne rencontre pas dans la décomposition putride du gluten.

Un mucilage épais de graine de lin, mis en contact avec de l'air dans un vase fermé, en diminue le volume. Après quelques semaines, l'air ne contient plus que 3 p. o/o d'oxygène, il ne s'est pas formé sensiblement d'acide carbonique. La liqueur est acide et cette acidité augmente avec le temps, pourvu que l'on renouvelle suffisamment l'air des vaisseaux. La liqueur soumise à la distillation ne donne pas d'alcool, et, lorsqu'on la sature par une quantité convenable de carbonate de potasse, on obtient un sel qui a les caractères de l'acétate de potasse; mais le mucilage a perdu la propriété de produire avec l'eau une gelée épaisse, il devient de plus en plus fluide, il a éprouvé une altération très-prononcée; traité par l'alcool, celui-ci dissout de petites quantités d'une matière amère et nauséabonde.

Quand le lait est abandonné à lui-même, après plus ou moins de temps, suivant la température, il se coagule et devient acide. Cette coagulation se produit aussi facilement au contact de l'air que hors de sa présence, mais les phénomènes qu'il offre diffèrent entièrement dans ce cas.

Scheèle (1) dit que si l'on remplit complètement de lait frais un vase que l'on renverse dans un autre rempli du même liquide, la température étant de 25° cent., la coagulation qui a lieu est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique qui remplit bientôt une partie du flacon.

Cette expérience répétée, en remplissant de lait un flacon que l'on expose quelque temps à l'action de la machine pneumatique et y adaptant un tube rempli de lait soumis à la même action et qui repose sous une cloche sur le mercure, donne les résultats suivans : après vingt-quatre heures environ, la coagulation ayant eu lieu, on voit se dégager quelques bulles de gaz que le caséum empêche quelquefois assez long-temps de pénétrer dans la cloche; elles s'y rendent enfin et le vase contient du caséum précipité au fond d'une liqueur très-limpide et incolore.

Le gaz recueilli est de l'acide carbonique; la liqueur est très-acide; elle exige pour sa saturation une quantité d'alcali proportionnelle au temps qu'elle a été abandonnée à elle-même. Le lait peut donc s'acidifier sans le contact de l'air, mais il se présente ici la question relative à la nature de l'acide qui s'est formé. Cet acide est-il de l'acide acétique ou de l'acide lactique? C'est ce que, dans l'état actuel de la science, il est difficile de déterminer, puisque les chimistes ne sont pas d'accord sur l'existence du dernier, et que, parmi ceux qui l'ont examiné dans ces der-

(1) Mémoires, tom. 2, pag. 52.

niers temps, M. Braconnot en a admis l'existence sous le nom d'acide nancéique (1). Léopold Gmelin (2), dans son excellent ouvrage presque inconnu en France, le regarde comme de l'acide acétique, tandis que l'illustre chimiste de Stockholm, après avoir eu la même opinion, l'admet comme acide particulier (3), et les expériences que j'ai faites ne m'ont pas permis de décider cette question. Enfin, dans un Mémoire critique sur les dernières recherches de M. Berzelius à ce sujet, M. Raspail (4) cherche à prouver que l'on obtient, en faisant bouillir de l'acide acétique avec de l'albumine de l'œuf, une combinaison qui offre tous les caractères de l'acide lactique ou nancéique.

Quand le lait se coagule au contact de l'air, dans un appareil où l'on peut déterminer son action sur ce fluide, on trouve que le volume de l'air diminue, il se produit une extrêmement petite quantité de gaz carbonique et l'air, après quinze jours ne contient plus que 12 à 14° d'oxygène environ. Dans ce cas le sérum est jaune et très-acide, mais il est impossible de déterminer si l'acide provient du sérum ou du caséum, ou si ces deux corps coopèrent à le produire. J'ai cherché à parvenir à un résultat positif à cet égard, en profitant d'une observation de Scheele (5) qui a fait voir que, si on dissout dans du lait frais et bouillant, du sucre, de la gomme ou des sels bien neutres en assez grande quantité, on en sépare le caséum. On peut en ce cas opérer sur les deux principes du lait qui n'ont encore éprouvé aucune altération

(1) Ann. de Chimie, tom. 86, p. 84.

(2) Handbuch der Theorisch chemie, tom. 3, p. 154.

(3) Ann. de Chim., tom. 88, p. 60.

(4) Ann. des Sciences d'observations, mars 1830, pag. 343, et Bull. univ. de Chimie, avril 1830, pag. 315.

(5) Loc. cit.

spontanée, et déterminer d'une manière approximative, s'ils s'acidifient également.

J'ai vérifié que les chlorures de sodium, de potassium, de baryum, les sulfates de potasse de soude, de magnésie et beaucoup d'autres sels qui ne réagissent nullement sur le lait quand ils sont en petite quantité, le coagulent avec la plus grande facilité quand on en augmente la proportion, et, chose assez remarquable, qui prouve bien que c'est une action de saturation qui produit cet effet, des sels alcalins aux réactifs comme le borax, le carbonate et le phosphate de soude, donnent lieu au même effet. Un autre fait qui jusqu'ici, à notre connaissance, n'avait pas été observé, le prouve bien mieux encore; c'est que le lait se coagule également quand on y dissout, à saturation, du sucre de lait.

Ainsi, que l'air soit ou non en contact avec le lait, la coagulation n'en a pas moins lieu, et des corps qui n'agissent pas sur le lait directement et même *l'un de ses principes constituans* peuvent déterminer immédiatement la séparation du caséum qui paraît n'être tenu en dissolution dans le sérum que par une faible affinité, puisqu'il suffit de saturer le lait avec une substance soluble quelconque, pour ainsi dire, pour en séparer les deux principes constituans.

Maintenant sur lequel des principes du lait se porte l'action de l'oxygène quand ce gaz est absorbé? C'est ce que nous tâcherons de déterminer.

Lorsqu'on abandonne à eux-mêmes du caséum délayé dans l'eau et du sérum du lait obtenus par l'action d'un sel neutre, du chlorure de sodium, par exemple, dans des vases bien fermés, et après les avoir soumis à l'action de la machine pneumatique, on trouve qu'à une température de 15 à 20°, après huit à dix jours, le sérum est devenu peu acide s'il était parfaitement neutre

avant , et que l'eau qui contient le caséum en suspension ne présente seulement que des traces d'acidité.

Si au contraire on met le sérum et le caséum dans des flacons munis de tubes convenables , qui s'ouvrent dans des cloches pleines d'air , on observe bientôt dans les mêmes circonstances que l'air diminue de volume , le sérum lui enlève 6 et le caséum la totalité à peu près de son oxygène ; il se produit à peine d'acide carbonique et au bout de 8 à 10 jours les deux liqueurs sont devenues acides d'une manière sensiblement égale. Cependant il est remarquable que le lait devient beaucoup plus vite et plus facilement acide que ses deux principes séparés , et cela ne doit pas étonner parce que de la réaction de ces deux corps peuvent naître des circonstances plus favorables à l'acétification.

D'après Fourcroy et Vauquelin (1) , l'eau dans laquelle le gluten a fermenté transforme le sucre en acide acétique sans fermentation , sans formation d'alcool et sans le contact de l'air.

Cette expérience singulière donne en effet les résultats annoncés. Le sucre disparaît , en grande partie au moins , au bout de quelque temps , et la liqueur a une odeur des plus infectes ; elle est très-acide. Par la potasse et les alcalis forts elle dégage un peu d'ammoniaque ; exposée à une douce chaleur , elle donne pour résidu une substance visqueuse qui a les caractères du sucre altéré. Le produit distillé est acide ; saturé par la potasse il produit un sel qui a la propriété de l'acétate de potasse , mais qui est mêlé avec une substance organique que l'on ne peut en séparer qu'en décomposant partiellement ce sel par une chaleur un peu plus forte. Cet acide se rapproche beaucoup de celui que l'on admet sous le nom d'acide lactique.

(1) Ann. du Muséum d'hist. nat. , tom. 7, pag. 16.

La chair musculaire et la gélatine donnent lieu au même phénomène, quand elles éprouvent une décomposition putride au contact de l'eau contenant du sucre, ainsi que le prouvent les expériences de Leuchs (1), et nous trouvons encore un effet analogue dans l'action que l'albumine végétale, extraite du suc des pommes-de-terre par l'acide acétique, exerce sur le sucre.

On sait depuis long-temps, par les expériences de Fourcroy et de Vauquelin, avec quelle facilité l'eau qui a macéré sur la farine de blé et surtout sur l'orge, etc., la bière faible, principalement celle qui contient peu de houblon, deviennent acides; mais on peut s'assurer que pour la bière, malgré ce qu'on a dit de contraire, la formation de l'acide acétique n'a lieu que par l'action de l'air, et que dans les vases parfaitement fermés et qui en sont complètement remplis, elle se conserve sans altération pendant plusieurs mois, et dans les premières liqueurs c'est de l'acide lactique que l'on obtient: par conséquent on reste toujours dans le même doute à cet égard à cause de l'incertitude où l'on est relativement à la nature de cet acide.

L'acide acétique est donc bien évidemment produit par l'action de l'oxygène sur les principes de l'alcool toutes les fois que celui-ci existe ou peut se former dans une liqueur qui est en contact avec l'air. Les substances qui renferment de l'alcool ne donnent point d'acide acétique quand elles sont placées dans le vide. L'oxygène de l'air réagissant sur les principes de l'alcool ne donne pas d'acide carbonique, quand il n'y pas en présence des matières qui peuvent en donner par elles-mêmes, soit en absorbant l'oxygène, soit par une réaction spontanée de leurs principes. Les sucs des végétaux qui contiennent du

(1) Journ. für tech. und ökon. chem., tom. 4, n°. 3, 1829, pag. 252. Un extrait en a été donné, Bull. Chim., juillet 1830, pag. 231.

sucres produisent de l'alcool avant de donner de l'acide acétique : ou bien on obtient l'acide acétique en même temps que l'alcool s'ils sont en contact avec l'air ; mais dans le vide ils ne donnent pas d'acide, à moins qu'ils ne contiennent une substance analogue à l'albumine végétale.

La gomme en contact avec du gluten ou la levure produit de l'acide acétique sans donner d'alcool, en absorbant l'oxygène de l'air, mais il se forme en même temps divers produits étrangers qui viennent compliquer les phénomènes.

Des infusions de plusieurs substances végétales. L'eau où l'on a fait macérer des farines de blé, d'orge, etc., donne, sans produire d'alcool, de l'acide acétique ou de l'acide lactique en absorbant de l'oxygène de l'air : enfin, le sucre dissous dans l'eau dans laquelle du gluten, de la chair musculaire, de la gélatine, ou de l'albumine animale ou végétale, éprouvent une décomposition putride, ne produit pas d'alcool et donne de l'acide acétique sans le contact de l'air.

Deuxième question. La formation de l'acide acétique est-elle toujours précédée de la production d'alcool, comme la production du sucre précède celle d'alcool dans la fermentation alcoolique?

Lorsque le sucre pur est dissous dans l'eau, il n'éprouve aucune altération, même après un très-long-temps et à une température de 25° à 30°. Mais si l'on met en contact avec lui une petite quantité de mucilage, de suc de fruit, de gluten, etc., etc., il passe plus ou moins promptement à la fermentation alcoolique ; et si la liqueur fermentée est abandonnée au contact de l'air, il s'y forme bientôt de l'acide acétique dont la production accompagne souvent celle de l'alcool, quand la fermentation languit et que l'air

agit sur la liqueur par une grande surface. C'est ce qu'on remarque dans la fermentation de la vendange, surtout lorsque la température de la saison est peu élevée, ou lorsqu'on ne couvre pas la cuve, le chapeau s'acidifie avec une extrême facilité.

Dans les circonstances les plus favorables de température, le sucre pur ne donne jamais d'acide acétique s'il ne produit en même temps au moins de l'alcool, excepté lorsqu'il se trouve en contact avec certaines substances organiques azotées, en décomposition, et les sirops renfermant des substances végétales, qui fermentent si facilement pendant l'été, donnent toujours de l'alcool avant de devenir acides, ou en même temps qu'ils le deviennent; ce dont on peut s'assurer en les étendant d'eau et les soumettant à la distillation: on obtient facilement l'alcool qui s'était produit.

Comme nous le faisons remarquer, en répondant à la question précédente, on est singulièrement limité sur le choix des substances sur lesquelles on peut opérer pour constater la formation de l'alcool et celle de l'acide acétique, si on ne veut pas compliquer les résultats de l'action de diverses substances étrangères; il est vrai que beaucoup de sucs ou infusions de matières végétales deviennent acides lorsqu'on les abandonne quelque temps à eux-mêmes; mais, d'une part, leur composition compliquée ne permet pas de se rendre compte des changemens qui surviennent et des principes qui donnent naissance à l'acide; et, d'autre part, ce n'est pas toujours de l'acide acétique qui se produit, ou du moins les caractères qu'il présente lui ont fait donner le nom d'acide lactique, en admettant que ce soit un acide particulier. Ainsi le jus de betterave, de choux, l'eau dans laquelle on a fait tremper de l'orge, de l'avoine, du riz, deviennent acides même sans le contact de l'air; mais dans cette circonstance on trouve fréquemment l'acide lactique, ou

la modification particulière de l'acide acétique que l'on a désignée sous ce nom, et tout ce que nous devons chercher à savoir sera donc s'il se produit en même temps de l'alcool.

Pour le vérifier, j'ai placé dans les mêmes circonstances, à une température constante de 20 à 25 degrés, un certain nombre de substances, et après que l'acidification y a été prononcée, j'ai distillé les liqueurs et j'ai recherché l'alcool dans le produit de la distillation. Pour un grand nombre d'entre elles, je n'ai pu en découvrir de traces, quoique pour plusieurs j'aie répété l'expérience à beaucoup de reprises, et que j'aie employé, par exemple pour la gomme, jusqu'à une livre de matière à la fois; mais en saturant les liqueurs devenues acides par du carbonate de potasse, et décomposant le sel formé, j'ai obtenu de l'acide acétique qui m'a paru pur dans quelques circonstances, mais qui le plus souvent présentait les caractères de l'acide lactique.

Ainsi une infusion de réglisse, la gomme traitée par la levure, le gluten ou le mucilage de graine de lin; les farines de froment, de pois, de haricots, d'orge, l'infusion de fleurs de mauve, de sureau, de racine de guimauve; le suc de pommes-de-terre, ceux d'ognons, de carottes, de navets, de choux, acidifiés sans le contact de l'air, ne m'ont fourni d'alcool dans aucune des nombreuses expériences que j'ai faites et je n'ai obtenu, comme je le disais tout à l'heure, que de l'acide acétique ou lactique; tandis que l'amidon bouilli avec du gluten, la vergeoise, la mélasse, le sucre avec le gluten, la gélatine, la gomme, le mucilage de graine de lin ou la levure, les raisins, les figues, le miel, le suc d'ognons, de carottes, de navets, de choux, après qu'ils ont subi la fermentation alcoolique, m'ont fourni de l'alcool qui s'est transformé en acide acétique bien caractérisé par ses propriétés habituelles et jamais en acide lactique.

Il me paraît donc bien démontré que la formation de

l'acide acétique peut avoir lieu sans alcool quand il provient de l'altération de substances organiques qui ne contiennent pas de sucre, ou quand celui-ci, étant même présent, ne s'est pas trouvé dans les conditions convenables pour produire de l'alcool. Ainsi, quand le sucre a été dissous dans de l'eau ou du gluten, la chair musculaire, la gélatine ou l'albumine animale se décomposent, on trouve qu'il s'est transformé en acide acétique sans avoir produit d'alcool. Mais, dans cette circonstance, comment serait-il possible de déterminer ce qui s'est passé, alors que la substance qui était en contact avec l'air éprouve une décomposition putride dont les produits sont si compliqués et si peu connus encore?

Nous pouvons dire la même chose de l'action sur le sucre de la substance extraite du jus de pommes-de-terre, que l'on a désignée sous le nom d'albumine végétale : cette substance a été trop peu examinée, et les produits de son action sont trop peu caractérisés pour que l'on soit à même de dire quel est le genre d'altération qu'elle a éprouvé et sur quel principe du sucre elle a porté son action. Nous sommes donc obligé de nous borner à signaler ces faits dont il ne sera possible de bien apprécier les conditions que quand on connaîtra mieux la nature et les produits de la décomposition putride des substances organiques. Mais l'action de cette substance sur le sucre, pour le transformer en acide acétique sans le contact de l'air, pourrait expliquer facilement la formation de cet acide dans les jus de carottes, d'ognons, de navets, de choux, qui contiennent du sucre et de l'albumine, si, comme l'a annoncé M. Delaville (1), ce que je n'ai pu être à même de vérifier, beaucoup de végétaux donnent du sucre que l'on peut se procurer, par exemple les feuilles de mauve, des jeunes tiges de pommier ou de poirier, des feuilles de

(1) Journ. de phys., tom. 48, pag. 236.

digitale, d'artichaux, par de simples incisions de ces parties; comme on rencontre presque toujours dans les sucs de plantes des substances analogues à l'albumine végétale, ce serait un fait général au lieu d'un cas pour ainsi dire particulier au gluten, à la chair musculaire, etc., qui expliquerait parfaitement l'acétification de beaucoup de substances, et peut-être alors l'acide qu'elles produisent proviendrait en partie de cette action spontanée et aussi d'une fermentation alcoolique toutes les fois qu'elles peuvent l'éprouver. La formation d'alcool précède donc celle d'acide acétique toutes les fois que le sucre est placé dans les conditions nécessaires pour produire la fermentation alcoolique; dans cette circonstance l'alcool se transforme en acide acétique pourvu qu'il ait le contact de l'air.

Quand l'acide acétique se forme au contact de l'air dans des substances végétales qui ne donnent pas d'alcool, l'air qui se trouve absorbé a-t-il coopéré à la formation de l'acide en le privant d'une quantité plus ou moins considérable de son oxygène; ou cette absorption n'est-elle qu'un phénomène accessoire dû à quelque une des substances qui éprouve une altération?

Pour être en état de répondre d'une manière claire à cette question il faudrait connaître exactement la nature des divers produits sur lesquels on opère, tandis que la plupart de ceux qu'on peut soumettre à des essais ne renferment que des substances qui ne sont nullement caractérisées, dont, par conséquent, on ignore la nature, et qui dans les changemens qu'elles éprouvent ne donnent non plus lieu, l'alcool et l'acide acétique exceptés, à la formation d'aucun corps dont les propriétés soient saillantes et permettent de déterminer exactement leur composition.

Nous devons donc nous borner à signaler le fait de la formation de l'acide acétique et à déterminer les cir-

constances dans lesquelles il provient de l'altération spontanée des matières soumises à l'expérience.

Lorsque le lait est abandonné à lui-même, il devient acide, au contact de l'air comme dans le vide. La production d'acide est-elle précédée de la production d'alcool, ou l'acide formé provient-il de la réaction réciproque des principes du lait, comme se forment beaucoup d'acides dans l'acte de la végétation?

Il est prouvé, par une fabrication à laquelle se livrent les Tartares, que le lait placé dans certaines circonstances favorables peut produire de l'alcool. C'est en se servant du lait de leurs jumens que ces peuplades fabriquent une liqueur enivrante, et cependant quand on examine le lait aigri soit avec, soit sans le contact de l'air, on n'y trouve pas de trace d'alcool. Ces faits, qui paraissent inconciliables, ne pourraient s'expliquer, comme on le fait habituellement, qu'en supposant que les masses ont une grande influence sur cette transformation et que l'alcool ne peut être retrouvé quand on opère sur de petites quantités que parce qu'il passe immédiatement à l'état d'acide acétique comme on voit dans la fermentation de la pomme-de-terre opérée en petit, et sur laquelle M. de Dombasle a donné des renseignemens intéressans (1).

Un assez grand nombre d'auteurs ont écrit à ce sujet; mais on trouve peu d'accord entre eux sur les procédés employés par les Tartares pour se procurer la liqueur fermentée dont il est question; et des voyageurs qui ont pu acquérir dans le pays même des notions exactes sur la fabrication, comme Straklemborg, Gmélin, Griève, etc., et d'autres, ont cru que l'on y mêlait de la pâte aigrie de seigle, de froment ou d'orge auxquelles ils attribuent la formation de l'alcool.

(1) Ann. de Chim. et de Phy., tom. 13, pag. 284.

Griève (1) a donné, d'après un seigneur russe qui est resté quelque temps parmi les Kalmoucks, le procédé suivant :

On mêle à du lait de jument du soir un sixième d'eau et on y ajoute comme ferment un huitième de lait de vache, le plus sûr possible; on abandonne le lait dans un vase de bois pendant 24 heures, dans un lieu où la température soit modérée; le lait est devenu acide et il se rassemble à la surface une substance épaisse; on bat alors la liqueur avec une espèce de baratte, et quand le tout est bien mêlé on abandonne au repos pendant 24 heures et ensuite on agite de nouveau dans un vase haut et étroit jusqu'à parfaite homogénéité. La liqueur obtenue s'appelle *koumiss*; c'est en la distillant qu'on obtient *l'ariki*, espèce de liqueur spiritueuse; il paraît que l'on peut même, d'après des renseignemens donnés au seigneur russe par un autre Tartare, obtenir quelquefois le *koumiss* en 24 heures.

Le lait de jument est préférable à celui de vache et donne plus d'alcool, d'après Pallas (2). Lorsque les Tartares manquent du premier ils se servent du lait de vache qui leur donne une liqueur qu'ils nomment *airer*. Mais celui-ci ne fournit que $\frac{2}{9}$ d'esprit, tandis que le lait de jument en fournit un tiers.

Beretsboushys, qui avait accompagné dans leurs voyages en Sibérie et en Tartarie Lepechins, et d'autres académiciens, dit (3) que le lait de vache peut être fermenté avec ou sans levain pourvu qu'il soit agité convenablement; qu'aucune des parties du lait ne fermente seule; que le lait fermente d'autant mieux et donne plus d'esprit

(1) Journ. de Phys., tom. 35, pag. 442.

(2) Phys. Reisc. Durch. versch. prov. das Russ. resch., tom. 1, pag. 316.

(3) Spec. inaug. de spiritu arden. ex lacte bub.

qu'on le tient mieux renfermé et qu'on empêche le gaz de se dégager. De six pintes de lait fermenté en vase clos, l'auteur a retiré trois onces d'esprit et seulement, et avec peine, une once du lait fermenté dans un vase ouvert.

Dans son Art du distillateur des eaux-de-vie et esprits (1), M. Lenormand rapporte, d'après M. Oserotskowski de Saint-Petersbourg, des expériences sur le lait de vache, d'où il résulte que le lait écrémé ne fermente pas; qu'en l'écumant en partie il fermente moins bien et donne moins d'esprit; que la quantité de celui-ci est à peu près la même qu'on ajoute ou non du ferment; que le lait dont on a séparé la plus grande partie du caséum fermente difficilement; que le sérum seul ne donne pas d'alcool; que le lait entier qui a fermenté dans un vase clos et qu'on a laissé reposer quelque temps perd son aigreur, et fournit beaucoup plus d'esprit ardent que s'il eût été distillé de suite; enfin que le lait fermenté perd par la chaleur ses parties spiritueuses et passe au vinaigre.

M. Lenormand a obtenu de l'alcool avec du lait, en l'agitant fréquemment dans un vase fermé pendant quatre semaines, sans aucune addition; et de 21 livres de lait, il a tiré $1\frac{1}{2}$ once de flegme insipide et 14 onces de liqueurs spiritueuses qui ont donné 6 onces d'esprit ardent très-fort.

Cette expérience répétée peut donner de l'alcool beaucoup plus promptement à une température de 30 à 32 degrés, et surtout en mêlant au lait frais une portion du même liquide bien aigre. En huit jours, et par une agitation la plus fréquente qu'il soit possible, on obtient de l'alcool; mais je n'en ai pas obtenu autant que M. Lenormand (4 onces d'alcool au lieu de 6), et il est facile

(1) Tom. 1^{er}., pag. 412.

de concevoir que la variété de nature du lait doit en apporter beaucoup dans la proportion d'alcool qu'il peut donner.

La substance qui paraîtrait devoir produire la fermentation serait le sucre de lait, qui est le produit le plus abondant du sérum; cependant jusqu'ici on n'a pu parvenir dans aucun cas à le faire fermenter directement, et les expériences de Bucholz (1) semblent le bien confirmer. Mais depuis que Kirkoff est parvenu à transformer la fécule en sucre, par le moyen de l'acide sulfurique, on a obtenu des effets semblables par l'intermédiaire de plusieurs acides, et en se servant de différentes substances : le ligneux, comme l'a prouvé Braconnot, se transforme en sucre par l'action de l'acide sulfurique concentré. L'amidon produit, avec le même acide étendu, du sucre analogue au sucre de raisin, et cet acide, ainsi que l'acide hydrochlorique, agissent d'une manière semblable sur le sucre de lait qui se trouve transformé en sucre fermentescible ainsi que les expériences de Vogel (2) l'ont prouvé.

Récemment, MM. Henry fils et Plisson ont fait voir que l'acide kinique peut aussi transformer l'amidon en sucre, et M. Couverchel (3) a obtenu le même résultat en soumettant de l'amidon mêlé avec de l'acide tartrique à l'action de la chaleur dans un autoclave.

Ainsi le ligneux, l'amidon et le sucre de lait, peuvent dans des circonstances particulières, et sous l'influence de plusieurs acides, même d'acides végétaux, se transformer en sucre fermentescible; et alors, si on venait à trouver que le sucre de lait pût arriver au même état par l'action de l'acide acétique, on expliquerait facile-

(1) Journ. de Phys., tom. 73, pag. 442.

(2) Ann. de Chimie, tom. 82, pag. 156.

(3) Ann. de Chim. et de Phys.

ment la production d'alcool que les Arabes obtiennent du lait de jument.

Machride a observé que du petit lait doux saturé de gaz carbonique s'était transformé, après une année, en alcool. Je n'ai pu recourir à la source de cette indication qui se trouve dans un très-bon mémoire de M. Colin, sur la fermentation vineuse, (1) mais elle m'a conduit à penser que l'acide carbonique serait peut-être susceptible de produire un effet analogue à celui des acides plus forts, et cette action expliquerait encore la transformation du lait en alcool, puisqu'il dégage de l'acide carbonique abandonné à lui-même, comme je l'ai dit plus haut (2).

Si les acides végétaux sont susceptibles de produire l'influence nécessaire à la formation du sucre quand le lait aigre est abandonné à lui-même, l'acide qui s'y est développé pourrait réagir sur le sucre de lait et le transformer plus ou moins promptement en sucre, que le sang que l'on ajoute ou le caséum font fermenter, et dès lors se trouverait expliquée la production d'alcool au moyen du lait dont on avait inutilement jusqu'ici cherché à se rendre compte, et qui présenterait ce singulier résultat, que l'acide acétique, développé d'abord par la réaction spontanée des principes du lait, donnerait lieu à la formation de l'alcool qui, à son tour, pourrait produire de l'acide acétique par l'action de l'air.

Il reste donc prouvé que l'acide acétique n'exige pas indispensablement la présence de l'alcool pour se produire; mais que beaucoup de substances qui ne donnent pas d'alcool peuvent produire de l'acide acétique, dès qu'elles sont placées dans des circonstances convenables.

(1) Ann. de Chim. et Phys., tom. 28, pag. 132.

(2) Le temps ne nous ayant pas permis de terminer les expériences relatives à ce sujet, nous en renfermons les résultats dans un billet, dont nous demanderons plus tard l'ouverture s'il y a lieu.

Mais que le sucre ne donne naissance à l'acide acétique, sans produire d'alcool, que dans le cas où il se trouve en contact avec quelques substances organiques azotées en décomposition putride; car nous ne parlerons pas de la formation de la petite quantité d'acide acétique qu'il offre quand on le torréfie légèrement, comme l'a remarqué Leuchs (1), parce que cet effet est dû à un genre particulier d'altération qui ne peut être confondu avec l'acétification que l'on a désignée sous le nom de fermentation acide.

Première question. Quels sont les phénomènes essentiels qui accompagnent la transformation des substances organiques en acide acétique dans l'acte de la fermentation.

Lorsque des liqueurs alcooliques sont abandonnées au contact de l'air, surtout à une température de 10 à 30°, elles ne tardent pas à éprouver des altérations marquées. Le vin se trouble; il s'en précipite des filamens d'une substance comme glutineuse. Le volume de l'air avec lequel le liquide se trouve en contact diminue très-sensiblement, et quelquefois revient ensuite au même point, ou même augmente par la production d'une quantité plus ou moins considérable d'acide carbonique; après un temps plus ou moins long, suivant la température, les masses sur lesquelles on opère et la nature du vin, tout l'alcool a disparu et se trouve remplacé par de l'acide acétique.

Il est très-difficile de faire cette expérience de manière à déterminer exactement la quantité d'acide acétique produite par une proportion donnée d'alcool; mais il est

(1) Journ. für tech. und ölhon. chem., tom. 4, 3^e cah., 1829, pag. 255.

aisé de s'assurer que la quantité d'acide est en rapport avec celle de l'alcool. Plus le vin en contient, plus le vinaigre obtenu est fort. C'est ce que prouvent parfaitement les faits observés dans la fabrication du vinaigre.

Quand la bière, le cidre, etc., s'acétifient, les phénomènes qui se présentent sont plus ou moins analogues à ceux qu'offre le vin, mais on obtient toujours de l'acide carbonique que l'on ne peut attribuer à la formation de l'acide acétique, parce que ces liqueurs en contiennent toujours une plus ou moins grande proportion.

L'alcool ne peut, à quelque degré qu'il soit, se transformer en acide acétique, par le contact de l'air, même dans l'espace de plusieurs mois et lorsqu'on en renouvelle très-fréquemment les surfaces, ainsi que je l'ai indiqué précédemment; mais s'il est en contact avec diverses substances organiques, quelle que soit la petite quantité qu'il en dissout, il devient bientôt susceptible de se transformer en acide acétique : aussi l'eau-de-vie que l'on renferme dans des tonneaux, et surtout dans des fûts neufs, est-elle toujours sensiblement acide lorsqu'elle y est conservée quelque temps.

M. Gay-Lussac (1) a remarqué que l'éther sulfurique devenait acide après un temps plus ou moins long, lorsqu'il était en contact avec l'air et qu'il s'y était produit de l'acide acétique en proportion assez considérable, et M. Planche avait déjà signalé précédemment ce genre d'altération de l'éther (2). Mais les deux chimistes n'ont pas déterminé si l'air avait été lui-même altéré dans cette circonstance.

La transformation de l'alcool en acide par des copeaux de bois de hêtre nous permet de déterminer exactement ce qui se passe dans l'acétification de l'alcool, et nous

(1) Ann. de Chim. et de Phys., tom. 2, pag. 98.

(2) Pharma. de Brugnatelli, tom. 1, pag. 116.

nous en servirons pour répondre à la question qui nous occupe.

Si l'on dispose dans un grand flacon des boules de verres soufflées à la lampe, qui soutiennent des copeaux de bois de hêtre par exemple, qui en occupent le tiers supérieur, que par le moyen d'un bouchon on adapte à la tubulure un tube qui mette ce vase en communication avec un autre flacon semblable portant à sa partie inférieure une tubulure bouchée à l'emerî, que l'on remplisse à peu près à moitié le flacon avec de l'alcool à 18° et que l'appareil étant bien fermé on le retourne le plus fréquemment possible pour multiplier beaucoup les surfaces du liquide avec l'air et en opérant à une température de 35 à 38°, on trouve bientôt qu'il s'est fait un vide dans l'appareil si on y introduit de l'air, quelque temps après un vide nouveau s'est produit et ainsi de suite. Après quelque temps on trouve que l'air ne diminue plus de volume. Si alors on l'essaie on n'y trouve que des traces d'acide carbonique, et l'oxygène qu'il renferme est réduit à 12 ou 10 pour cent; la quantité d'azote mise à nu diminue trop l'action de l'air pour que l'acétification se continue; mais si on enlève cet air et qu'on lui en substitue de nouveau, les mêmes phénomènes se présentent encore et ainsi de suite tant qu'il reste de l'alcool. Les progrès de l'acétification sont d'autant plus prompts que l'on opère sur de plus grandes masses, et après un temps suffisant l'alcool a disparu et se trouve transformé en acide acétique.

Pour les substances qui produisent de l'acide acétique sans se transformer d'abord en alcool, les phénomènes qui accompagnent l'acétification sont encore les mêmes : absorption d'oxygène, production de quantités d'acide carbonique qui sont loin de représenter l'oxygène absorbé, et disparition successive et plus ou moins complète de la substance sur laquelle on opère.

Ainsi la gomme avec le gluten ou le mucilage de graine de lin seul, passent plus ou moins promptement, suivant la température et les masses, à l'état acide en absorbant l'oxygène de l'air. Le gluten perd sa cohésion et finit par éprouver une décomposition putride et, comme nous l'avons dit précédemment, il se forme une matière grasse, que l'on n'observe pas quand le gluten se décompose seul. Et le gluten et d'autres matières organiques azotées en décomposition changent le sucre en acide acétique sans aucun phénomène apparent.

En résumé toutes les substances qui contiennent du sucre passent d'abord par la fermentation alcoolique, et presque en même temps qu'elle commence, l'acide acétique se développe pourvu que la liqueur soit en contact avec l'air. Ainsi le jus de carottes, de navets, d'ognons, produisent de l'acide carbonique, de petites quantités d'alcool et de l'acide acétique, quand ils sont placés dans des vases qu'ils ne remplissent qu'en partie et que pour le dernier on a mêlé un peu de levure : mais si on a placé ce jus dans des flacons bien bouchés, munis de tubes convenables qui s'ouvrent sous des cloches pleines d'eau, il peut se former de l'alcool et de l'acide acétique ou lactique, mais sans aucun phénomène apparent si l'acide ne provient pas de l'altération de l'alcool. Enfin le sucre dissous dans l'eau et mis en contact avec le gluten, de la chair musculaire ou de la gélatine en décomposition putride, se transforme en acide acétique sans dégagement de gaz, et dans des vases fermés comme à l'air.

Troisième question. *Quelles sont les substances qui peuvent servir de ferment pour la fermentation acide, et quels sont les caractères de ces ferments ?*

Nous avons déjà établi que l'alcool pur, même très-affaibli, ne pouvait passer à l'état d'acide acétique, même lorsqu'on multiplie singulièrement son contact avec l'air. Leuchs dit cependant avoir obtenu ce résultat; mais comme il ne spécifie pas s'il a fait usage d'alcool pur qu'il aurait étendu d'eau, et que si l'on emploie de l'eau-de-vie conservée dans des tonneaux elle devient facilement légèrement acide avec le temps, c'est peut-être à cette circonstance qu'on peut attribuer le résultat qu'il a obtenu; mais si l'alcool est en contact en même temps avec des substances organiques, il devient susceptible d'absorber l'oxygène et de se transformer en acide acétique; c'est ce qui lui arrive dans le vin, la bière, le cidre, et il faut une très-petite quantité de substances organiques pour donner à l'alcool la possibilité de produire cette action, puisque des copeaux de bois avec lesquels il se trouve en contact, lui communiquent une bien petite quantité de leurs principes, et que cependant l'acétification a lieu avec facilité.

Il est difficile de se faire une idée du genre d'action qu'une aussi faible quantité d'une substance organique peut exercer sur l'alcool pour le disposer à s'acidifier; mais nous trouvons dans la fermentation alcoolique une action non moins remarquable que le ferment exerce sur le sucre et dont on n'a pu jusqu'ici se rendre compte.

Nous verrons d'ailleurs que c'est probablement en produisant de l'acide acétique que les substances agissent sur l'alcool, et que la petite quantité qui s'en forme devient susceptible de déterminer la formation d'une quantité toujours croissante.

Des travaux faits antérieurement ont prouvé qu'un assez grand nombre de substances sont susceptibles de produire l'acétification de l'alcool; nous nous sommes astreint à répéter toutes les expériences pour en vérifier les résultats, et les faire servir à la confirmation de ceux que nous avons obtenus.

Dans le mémoire que nous avons cité précédemment, et qui renferme des recherches intéressantes sur la production du vinaigre, Cadet-Gassicourt indique l'emploi et les proportions de diverses substances que l'on peut mettre en usage pour transformer l'alcool en acide acétique, et il résulte particulièrement de ses expériences, que l'alcool faible peut être facilement transformé en vinaigre par l'influence du mucilage, de la levure, de l'empois et de l'extractif : il indique, pour se procurer du vinaigre dans toutes les localités, un procédé qui réussit très-bien, et consiste à faire un des mélanges suivans : eau 2145, sucre 245, gomme 61, ferment 20,32, à une température de 20°. environ : la fermentation commence le jour même, se termine en quinze jours environ, et donne un vinaigre très-fort, d'où l'alcool précipite 30,5 de gomme; ou un autre mélange formé de la même quantité d'eau, 306 grammes de sucre, 12,25 de mucilage, et de 20 à 22 de ferment : la fermentation s'établit dès le premier jour, et au bout de douze elle est terminée et donne un vinaigre très-fort, d'où l'on peut précipiter une petite partie du mucilage qui n'a pas disparu.

D'une autre part, M. Chaptal (1) indique le procédé suivant pour obtenir du vinaigre : 1 litre d'alcool, à 12°. 15 gram. de levure et un peu d'amidon en gelée, en cinq jours à une température convenable; on obtient de bon vinaigre, presque tout l'alcool a disparu pourvu qu'il y ait contact de l'air.

(1) Art de faire le vin., pag. 266.

1 litre d'eau, 25 grammes de levure et un peu d'empois produisent aussi du vinaigre à peu près dans le même temps, mais l'acidité est beaucoup moins forte.

Ces divers résultats ont été vérifiés en déterminant les circonstances où ils se produisent et l'influence de l'air sur leur production, il en résulte que, dans tous les cas où la fermentation alcoolique se produit, elle peut avoir lieu sans le contact de l'air, ainsi que M. Colin l'a prouvé; mais l'alcool produit ne se transforme ensuite en acide acétique que par l'action de l'oxygène, et dans le tableau suivant, on voit quelle influence les diverses matières sur lesquelles nous avons opéré ont exercée sur leur atmosphère; comme les quantités de matières sur lesquelles on opère, la température et une foule d'autres circonstances influent singulièrement sur les résultats obtenus, les nombres de ce tableau ne doivent pas être pris d'une manière absolue; ils sont seulement relatifs aux cas particuliers dans lequel nous avons opéré.

Le volume de chaque liqueur était d'un litre, et l'atmosphère sur lequel il agissait de 400 centimètres cubes d'air. Le nombre donné indique la quantité d'oxygène qui restait dans l'air quand le gaz ne diminuait plus de volume, et après qu'on avait séparé le gaz carbonique, s'il s'en produisait.

Vin.	1,98
— et levure.	1,35
— et mucilage.	12,3
— et vinaigre.	1,5
— avec mère de vinaigre non lavée.	0
— avec mère de vinaigre lavée.	3
Alcool à 12° avec levure et empois.	2
— et levure.	1,46
— et gluten.	1,38
— et mucilage	1,31
— et empois.	7,30
Eau avec levure et empois.	4

Vergeoise.	3,6
Mélasse.	5,1
Sucre et gluten.	7,4
— et gélatine.	11,0
— et gomme.	1,9
— et mucilage.	14,5
— et levure.	2,3
Vinaigre et levure.	2
Gomme et levure.	4
— et gluten.	12,4
— et mucilage.	7,31
— et eau dans laquelle le gluten a fermenté.	0
Raisins.	5
Figues.	14,1
Miel.	14,6
Suc de pommes-de-terre.	9,23
— — avec sa pulpe.	6,17
— de carottes.	10
— d'ognons.	14
— de navets.	16
Infusion de réglisse.	4,5
— de fleurs de mauve.	1,36
— de racines de guimauve.	5,12
— de fleurs de sureau.	3,24
Lait.	14
— saturé de gaz carbonique.	16
— auquel on a mêlé de l'alcool.	6
Sérum de lait.	15
Caséum.	0
Mucilage de graine de lin.	3

M. Chaptal a remarqué que les vins très-vieux, qui ont déposé une grande partie de la substance azotée qu'ils renferment, passent très-difficilement à l'aigre; mais ils deviennent susceptibles de s'acidifier très-promptement quand on les fait macérer sur des feuilles ou des ceps de vigne, etc., etc.

Comme nous l'avons déjà répété plusieurs fois, l'alcool pur ne donne pas d'acide acétique par son contact avec l'air; mais si l'on y fait tremper du bois, des gousses de haricots, des feuilles ou des branches de vigne, etc., etc., il passe plus ou moins rapidement à l'état d'acide acétique, et toujours en absorbant l'oxygène de l'air sur le-

quel il n'avait pas d'action précédemment, ou sur lequel du moins il n'en exerçait qu'une très-faible. Le gluten frais agit de la même manière et produit une action lente.

Des substances qui, par elles-mêmes, ne sont pas susceptibles de passer à la fermentation alcoolique, deviennent susceptibles de l'éprouver lorsqu'elles sont en contact avec du sucre en fermentation, ou quand l'alcool se transforme en acide. La quantité d'acide obtenue s'augmente de celle qui est fournie par les corps qui ont fermenté avec le sucre. Nous ne pouvons mieux faire que de rapporter ici les résultats obtenus par Leuchs (1), et qui n'ont point encore été publiés en France. Les expériences répétées ne donnent pas toujours des nombres parfaitement semblables; mais on ne peut en rien inférer relativement à la conclusion que Leuchs en a tirée, parce qu'il faut des expériences plus exactes que celles qui ont été faites jusqu'ici pour déterminer rigoureusement la quantité d'alcool que produit le sucre. Je m'occupe d'un travail étendu à ce sujet; mais les vérifications qui sont nécessaires, pour donner aux expériences qui les composent toute l'exactitude désirable, ne me permettent pas de donner en ce moment des résultats numériques. Voici quelques résultats obtenus par Leuchs :

Une dissolution de 100 parties de sucre de cannes avec du ferment, à laquelle on avait mêlé 50 parties de sucre de lait, produisit un vin plus alcoolique que la même quantité de sucre fermenté seul; et, quand la liqueur a passé à l'acidité, si on la sature par une dissolution de potasse titrée, on trouve que la liqueur sucrée en exige 620 parties, et celle qui contient du sucre, 1010.

(1) Jour. für tech. und ökon. chemie, tom. 5, 2^e. cah., 1829. Un extrait en a été donné depuis, Bulletin technologique, tom. 17, p. 252.

Du moût de raisin qui donnait une quantité d'acide, exigeant 450 de potasse pour être saturée, en prenait 840 quand il avait fermenté avec du sucre de lait. Dans les deux cas il est facile de s'assurer que le sucre de lait a disparu en grande partie.

Une dissolution de 100 parties de sucre, à laquelle on ajoute 50 de gomme arabique, fermente plus lentement et donne beaucoup plus d'alcool qu'une dissolution de sucre. Après la fermentation acide, il fallait 600 parties de dissolution de potasse pour la dissolution de sucre, et 800 pour saturer celle qui contenait de la gomme.

Du moût placé dans les mêmes circonstances demandait 450 parties de potasse pour sa saturation, et quand il y avait de la gomme il en exigeait 800.

Une partie de moût qui avait été bouilli avec de l'amidon fermentait beaucoup plus lentement que dans son état de pureté; mais, après l'acétification, il exigeait 950 de potasse pour être saturé, tandis que le moût seul acidifié n'en demandait que 450.

Sans doute, pour donner à ces résultats toute l'importance qu'ils paraissent devoir présenter, il faudrait savoir si le sucre se trouve transformé complètement en alcool pendant la fermentation, sans addition de sucre de lait, de gomme ou d'amidon. Mais, je le répète, cette détermination exige des expériences assez difficiles et longues, et le temps m'a manqué pour obtenir des résultats numériques qui représentent très-exactement les quantités de sucre décomposé et d'alcool obtenu. Mais on ne peut admettre que la moitié seulement de l'alcool ait été formée dans la fermentation d'une dissolution de sucre ou de moût sans mélange; conséquence à laquelle il faudrait arriver si tout l'alcool, et par suite l'acide acétique fournis, quand le sucre ou le moût sont mélangés de sucre de lait, de gomme ou d'amidon, provenaient du sucre et non en partie des substances qui y ont été mélangées. D'ailleurs ces

substances disparaissent d'autant plus complètement que l'acétification devient plus forte, et rien n'expliquerait cette transformation, si l'on ne prouvait qu'il se fût produit des corps particuliers auxquels ces substances eussent donné naissance, et c'est ce que l'examen des liqueurs acidifiées ne démontre pas.

Du reste, la fermentation alcoolique peut toujours se produire sans le contact de l'air, qu'il y ait ou non mélange de sucre de lait, de gomme ou d'amidon avec le sucre ou le moût; mais il faut que l'air intervienne pour que la conversion de l'alcool en acide acétique ait lieu comme dans tous les cas où l'alcool donne naissance à cet acide.

L'acide acétique seul peut donner à l'alcool la propriété d'absorber l'oxygène de l'air et de se transformer en vinaigre. Nous trouvons une preuve à cet égard dans la fabrication du vinaigre par les procédés usités dans nos pays vignobles, et dans lesquels on conserve avec soin les tonneaux qui ont servi à la préparation de ce liquide pour commencer la fermentation du vin; mais *la mère de vinaigre* qui s'y trouve précipitée ne sert que par le vinaigre dont elle est imprégnée: c'est ce que M. Berzélius a soin de faire remarquer; c'est ce que j'avais bien constaté moi-même par des expériences comparatives. Quand on la débarrasse par le lavage du vinaigre qui l'imprégnait, elle est devenue impropre à produire l'acétification, et le vin avec lequel on la mêle ne s'aigrit pas plus vite que celui que l'on place dans les mêmes circonstances, et ne donne pas une plus grande quantité d'acide, mais une décomposition putride s'y développe facilement: aussi, dans l'art du vinaigrier, est-il indispensable de mêler au vin, du vinaigre en plus ou moins grande quantité, si on veut que l'opération marche promptement, à moins que l'on ne commence par laisser acidifier une partie du vin qui sert ensuite à produire l'acétification d'une nou-

velle quantité. *La mère* qui se précipite en proportion plus ou moins abondante, suivant la nature du vin, est même regardée par les fabricans comme plus nuisible qu'utile pour l'acétification, et lorsqu'elle est devenue trop abondante on est obligé d'arrêter l'opération, de vider les tonneaux ou vaisseaux pour en retirer cette substance et recommencer une opération. La mère, privée de tout le vinaigre qu'elle renferme par une pression convenable, est brûlée pour produire des cendres gravelées.

Je dois à la complaisance de M. Fougeron, pharmacien à Orléans, quelques détails sur les procédés suivis dans cette ville pour fabriquer le vinaigre et qui compléteront ce que je viens de dire à ce sujet.

Quand un vinaigrier veut commencer une opération, les vaisseaux (tonneaux) étant bien lavés, on y verse une certaine quantité du meilleur vinaigre que l'on puisse se procurer; on chauffe l'atelier pendant deux ou trois jours à 25 ou 30° R.; on ajoute dans les vases un peu de vin, dont on augmente successivement la quantité jusqu'à ce que le liquide ait atteint une hauteur indiquée par la pratique. Après quinze jours, on retire une certaine quantité de vinaigre que l'on remplace par une proportion égale de vin blanc passé sur des *copeaux de hêtre*, et on continue l'opération.

Un vaisseau monté de cette manière peut durer huit à dix ans, sans que l'on soit obligé de le vider pour en tirer la mère.

On voit que ce procédé ne diffère de celui publié par Dingler qu'en ce qu'on se sert dans celui-ci d'alcool faible et de vinaigre, et que l'opération est singulièrement hâtée par le contact multiplié que l'on procure au liquide avec l'air des vaisseaux, en le faisant passer sur des copeaux de bois de hêtre. Mais on pourrait aussi se servir de vin, de bière ou d'autre liqueur fermentée, comme

l'indique M. Dingler ; seulement il serait nécessaire d'arrêter de temps à autre l'opération pour nettoyer les copeaux.

Ces faits prouvent jusqu'à l'évidence que le vinaigre détermine la formation de l'acide acétique, pourvu que l'action de l'air puisse s'exercer sur l'alcool et lui fournir une assez grande quantité d'oxygène. Au surplus, une nouvelle preuve en est acquise par le procédé récemment décrit par Dingler (1) pour la conversion de l'alcool en vinaigre en 48 heures. Ce procédé étant encore trop peu connu, nous croyons utile de le signaler ici avec quelques détails.

On se sert d'eau-de-vie à 0,940 de densité (18 à 19° Cartier), et on opère à une température de 37 à 40° c.

Des tonneaux, de 5 à 6 hectolitres de capacité, sont remplis de copeaux de hêtre qui doivent être tassés et non foulés ; dans chacun on verse avec un arrosoir 18 litres d'eau-de-vie de 22 à 25° c., et autant de ferment. Douze heures après on soutire le liquide et on se sert de l'arrosoir pour le verser de nouveau sur les copeaux. Douze heures après on arrose les copeaux avec un litre et demi d'eau-de-vie et autant de ferment, et ainsi de suite ; et après quarante-huit heures, le vinaigre est fait.

Il faut que les tonneaux aient des couvercles fermant bien. On ne laisse qu'une seule ouverture sur le côté, près de la bonde, pour permettre le renouvellement de l'air sans lequel l'acétification n'aurait pas lieu.

On se sert de copeaux de hêtre et particulièrement de hêtre rouge ; l'on fait bouillir les morceaux de bois avec de l'eau où on les laisse tremper vingt-quatre heures, et on en fait des copeaux de $\frac{1}{2}$ ligne d'épaisseur. Pour pré-

(1) Politech. journal., fév. 1831. On en trouve la traduction, Agriculteur manufacturier, janvier 1831.

parer les vaisseaux on les remplit de copeaux que l'on tasse sans les fouler. On les arrose avec 12 litres de bon vinaigre, on élève la température de l'atelier jusqu'à 32 degrés, on soutire chaque douze heures le liquide pour le verser de nouveau sur les copeaux, ils sont alors prêts à servir à l'acétification. On pourrait aussi faire bouillir les copeaux dans du vinaigre, mais ce procédé serait moins économique.

On acidifie facilement, en quarante-huit heures, par ce procédé, 24 litres de liquide composé de 18 litres d'eau, 3 d'eau-de-vie et 3 de ferment; mais en se servant de 20 litres d'eau-de-vie, 20 de ferment et 100 d'eau, et en faisant 3 arrosements par jour, on acidifie le tout en huit jours.

Le ferment se prépare avec 75 livres de seigle moulu grossièrement, et 25 de maïs, d'orge ou de froment que l'on brasse avec 260 litres d'eau à 80 c. et 434 d'eau froide en hiver; et en été avec 342 livres d'eau à 65° et 558 d'eau froide. On fait arriver l'eau chaude dans la cuve, on brasse le mélange de maïs et de seigle, on couvre et on abandonne le tout pendant demi-heure; on brasse alors fortement et fréquemment pendant deux heures et demie, et on introduit peu à peu la quantité d'eau froide en agitant toujours, et on met en levain avec 4 litres de levure. Quand la fermentation alcoolique est terminée, on tire à clair et on verse la liqueur dans un tonneau en y mêlant, par exemple, de l'eau-de-vie à 18 ou 19° Cartier. Ce liquide se conserve huit jours.

On voit par ces détails que l'acide acétique est bien la cause de l'acétification, et cet utile procédé, déjà mis en usage en Allemagne depuis assez long-temps, est, sans aucun doute, bien supérieur à celui que l'on suit en France; on ne saurait trop en répandre la connaissance.

Relativement à la question qui nous occupe, il donne

la solution la plus satisfaisante que l'on puisse désirer. Au lieu d'alcool faible, on peut se servir de vin, de bière, de cidre, etc., mais alors il faut de temps à autre arrêter l'opération pour laver les copeaux.

La mère de vinaigre, que l'on regarde vulgairement comme susceptible de favoriser et de développer l'acétification, ne sert donc à cet usage que par le vinaigre dont elle est pénétrée, ainsi que le fait bien remarquer M. Berzélius : et comme il l'indique aussi (1), quand cette substance a été bien lavée elle n'a plus d'action sur le vin pour développer l'acétification ; c'est ce dont on peut facilement s'assurer en mettant comparativement dans un flacon du vin mêlé de mère de vinaigre ; dans un autre du vin et de la même substance lavée, et du vin seulement dans le troisième : la quantité d'acide acétique formée avec le vin seul, et le liquide en contact avec la mère de vinaigre lavée, se trouve la même. La mère de vinaigre non lavée a déterminé l'acétification de tout l'alcool du vin, ce dont on s'assure facilement en saturant ces liqueurs par une dissolution de potasse titrée. Nous n'avons pas besoin d'insister sur la nécessité de déterminer la quantité de vinaigre que renferme la mère dont on fait usage.

On a souvent beaucoup vanté l'action de diverses substances végétales pour activer l'acétification. Parmi toutes celles qui ont été le plus particulièrement signalées se trouvent la moelle, et les feuilles du lierre terrestre, à tel point que dans le *Kunst-und schatzskammer*, n°. 333, en 1702, à Hambourg, on trouvait l'annonce suivante : « *Pour faire du vinaigre en une heure*, mettez tremper de la moelle du lierre pendant une heure dans du vin. » Leuchs s'est assuré que la moelle et l'écorce de ce végétal

(1) *Lehrb. der chemie*, tom. 3, 2^e. partie, pag. 1060.

hâtent un peu, mais seulement de quelques jours, l'acétification, mais sont bien inférieurs à la levure et à l'orge grillée.

Il résulte des expériences qu'il a faites sur la fermentation acide : que la gomme, sans favoriser la fermentation spiritueuse, est utile en rendant la liqueur plus dense, et empêchant la volatilisation de l'alcool ; que le vinaigre et la levure sont les meilleurs générateurs de la fermentation, mais que ce dernier corps troublant la liqueur exige une clarification, et qu'il la dispose à une altération putride que l'on peut prévenir en ajoutant des corps anti-putrides, comme le sel marin, le tartre, les clous de girofle, et que l'orge, les lentilles, les pois grillés, la farine de seigle favorisent la fermentation ; que les corps avides d'oxygène, comme les huiles volatiles par exemple, diminuent la fermentation ; que le camphre a une action semblable ; que les substances végétales, comme la graine de moutarde, la racine de pyrèthre, le poivre, favorisent peu la fermentation ; que les substances azotées la favorisent et peuvent transformer le sucre en acide acétique sans fermentation alcoolique et sans le contact de l'air ; enfin que la moelle et l'écorce de lierre et le tartre sont inutiles, excepté le cas où ce dernier corps agirait comme contraire à la putréfaction.

M. Leuchs admet une fermentation particulière du sucre caramélisé. Nous pensons qu'il n'y a aucune raison de le faire, et que l'acide qui se développe dans cette circonstance provient d'une altération du sucre, par la chaleur, qui n'a point de rapport avec l'acétification dont nous nous occupons.

On se rappelle que les substances azotées, qui éprouvent une altération putride, peuvent transformer le sucre en acide acétique sans le contact de l'air ; et nous ferons remarquer à cet égard que ce sont aussi, dans des cir-

constances semblables, des substances azotées qui produisent la fermentation alcoolique, sans qu'il ait été possible jusqu'ici de déterminer le genre d'action qu'elles exercent, et de se rendre compte de la raison pour laquelle les matières non azotées ne peuvent produire un effet semblable, que l'on ne peut attribuer qu'à la plus facile décomposition que les premières sont susceptibles d'éprouver à cause de leur composition plus compliquée.

En résumé : le vinaigre seul peut déterminer l'acétification de l'alcool, pourvu que celui-ci ait le contact de l'air. Un grand nombre de substances organiques, renfermant des produits azotés comme la levure, le gluten, les farines de céréales, donnent lieu au même genre d'action. Des substances qui ne se transforment pas directement en alcool et en acide acétique, deviennent susceptibles d'éprouver ce changement quand elles sont placées en contact avec du sucre en fermentation : tels sont la gomme et le sucre de lait. Enfin plusieurs substances organiques, azotées, peuvent par une action spontanée, transformer le sucre en alcool sans le contact de l'air et sans dégagement de gaz.

Par conséquent, il n'existe pas de substances auxquelles on puisse donner le nom de ferments acides et qui soient caractérisées par des propriétés particulières, et l'acétification, comme la fermentation alcoolique, peuvent être déterminées par un assez grand nombre de matières différentes et même par l'acide acétique seul.

Cinquième question. *Établir en résumé une théorie de la fermentation acide en harmonie avec tous les faits observés.*

Si l'acide acétique ne pouvait se produire que par une altération particulière de l'alcool, soit pur, soit renfer-

mé dans des liqueurs fermentées, il serait plus ou moins facile d'établir la théorie de sa formation en déterminant bien exactement la nature des substances réagissantes et des produits obtenus; mais si l'on fait attention à la variété des circonstances dans lesquelles il se forme et par conséquent à la différence de composition des matières entre lesquelles l'action s'exerce, et à celle des produits qui se forment en même temps que l'acide acétique, on s'aperçoit facilement qu'il est impossible de donner une théorie qui s'applique à tous les cas.

En nous reportant à ce que nous avons dit dans les préliminaires sur la fermentation en général, nous nous convaincrions de plus en plus de la nécessité de désigner sous le nom d'acétification, et non sous celui de fermentation, la formation de l'acide acétique, puisque si la transformation de l'alcool en acide ne présente aucun phénomène analogue à ceux que nous présente la fermentation alcoolique, rien n'y ressemble moins encore que la transformation du sucre en acide par l'action de l'eau dans laquelle le gluten ou d'autres substances azotées ont fermenté; car, dans le dernier cas, il ne se passe aucun phénomène apparent, point de dégagement, point d'absorption de gaz; ce n'est qu'en examinant la liqueur que l'on aperçoit qu'elle renferme de nouveaux produits.

De ce qu'il est impossible de réunir des actions si différentes que celles dans lesquelles l'acide acétique se forme, il ne résulte pas que l'on doive rejeter l'idée de bien déterminer ce qui se passe dans la circonstance principale la plus étendue et la plus importante où cette production a lieu: aussi avons-nous cherché à déterminer exactement quelle altération éprouve l'alcool lorsqu'il se convertit en acide acétique.

Nous avons pour cela tenté un assez grand nombre de moyens, parmi lesquels deux seulement nous ont

présenté des chances de succès : l'un nous paraissait même assuré, et nous croyions être sur le point d'obtenir de bons résultats quand un accident assez grave, auquel cet essai a donné lieu, nous a forcé de recourir à un autre procédé, en même temps qu'il nous a retardé dans la terminaison de notre travail.

Profitant d'une observation curieuse de M. Sérullas, relative à l'action de l'acide chlorique sur l'alcool, nous avons, par des tâtonnemens, cherché à déterminer quelles étaient les proportions d'acide et d'alcool qu'il fallait faire réagir pour que tout l'alcool disparût et fût transformé en acide acétique, et après nous être assuré que quand ces corps, ou l'un d'eux, est étendu d'eau, la réaction est tout-à-fait incomplète, nous avons trouvé qu'il fallait faire tomber l'alcool par petite quantité dans au moins sept à huit fois autant d'acide chlorique. L'expérience était alors répétée sur des quantités pesées : 15 gr. d'acide chlorique étaient placés au fond d'un tube de verre de 1^m.30 de long et de 0^m.01 de diamètre, 2 gr. d'alcool étaient pesés dans une ampoule de verre; on faisait tomber ce liquide par petite partie dans l'acide, où chaque fois il produisait l'action que M. Sérullas a fait connaître, quand tout-à-coup, lorsqu'à peine la moitié de l'alcool était employée, la plus violente détonation dont nous ayons jamais été témoin se produisit; le tube fut pulvérisé dans la main gauche avec laquelle nous le tenions; en même temps quelques fragmens assez volumineux furent lancés avec une extrême violence et nous blessèrent au cou, à la joue, au front, le sourcil fut même coupé profondément en deux endroits; nous eûmes surtout le front et la main criblés d'une multitude de petits grains de verre, dont il serait impossible d'évaluer le nombre. Du verre fut lancé dans toutes les directions, et, chose qui nous a paru singulière, des morceaux furent trouvés dans une pièce voi-

sine, où ils avaient pénétré par une porte ouverte, mais derrière la partie du mur contre lequel est adossé le fourneau près duquel nous étions placé. Nous ne crûmes pas devoir recommencer l'expérience.

Nous signalerons ici les résultats qu'elle nous a présentés.

Déjà à diverses reprises nous avons cru remarquer que, dans la réaction de l'acide chlorique sur l'alcool, il se produisait de l'oxide de chlore ; la couleur particulière du gaz, son odeur nous avaient frappé. Cependant M. Sérullas avait dit qu'il ne s'en formait pas ; dans l'expérience que nous venons de décrire, il nous a été facile d'obtenir une conviction à ce sujet. La couleur du gaz est tellement prononcée que déjà son existence eût été mise hors de doute ; mais l'odeur caractéristique qu'il présente a été si sensible que pendant plus de 24 heures elle se faisait ressentir dans notre laboratoire, que nos vêtements en restèrent imprégnés plus d'un jour et que nous en conservâmes le sentiment jusqu'au lendemain.

N'ayant pu parvenir, par le moyen de l'acide chlorique, au but que nous nous étions proposé, nous eûmes recours à la transformation directe de l'alcool en acide acétique.

M. Berzélius (1) établit ainsi qu'il suit la théorie de l'acétification : une liqueur alcoolique dans laquelle la fermentation vineuse est terminée peut encore subir la fermentation acide, en absorbant l'oxigène de l'air, qui, se combinant avec l'alcool, donne l'acide acétique. Voici la théorie de cette opération : l'alcool = OC^4H^6 , l'acide acétique = $\text{O}^3\text{C}^4\text{H}^6$; il en résulte que lorsqu'un atome d'alcool a cédé tout son hydrogène à l'air pour former de l'eau, et qu'on joint ce qui reste à un atome

(1) *Lerhbuch. der chemie*, t. 3, 2^e. partie, p. 1063.

d'alcool non décomposé, on a $O^2 C^4 H^6$, auquel il ne manque qu'un atome d'oxygène pour former l'acide acétique. Cet atome d'oxygène est absorbé en même temps, et l'on a de l'acide acétique. Dans cette opération on obtient donc 1 atome d'acide acétique et 3 d'eau avec 2 atomes d'alcool et 4 atomes d'oxygène.

Nous avons cherché à confirmer par expérience cette vue théorique qui nous semble parfaitement satisfaisante, et voici comment nous avons procédé :

On mêle de l'alcool avec une certaine quantité d'acide acétique, conservant bien bouchés les vases qui contiennent la liqueur, dans une atmosphère de 32 à 35°, les agitant le plus fréquemment possible et renouvelant de temps à autre l'air à mesure qu'il était présumé ne plus agir. Les liqueurs étant restées quinze jours dans ces circonstances, on dose la quantité d'acide et celle d'alcool non décomposé, et, connaissant d'avance la nature de l'acide et de l'alcool employés, on peut arriver à connaître ce qui s'est passé dans l'opération.

Pour doser la quantité d'acide on peut saturer les liqueurs par une dissolution titrée de carbonate potassique et déterminer très-exactement la proportion d'acide acétique par l'équivalent de sulfate ; mais comme on est obligé d'employer les liqueurs étendues d'eau, il serait à craindre d'outre-passer la quantité de potasse, ou d'en employer une trop faible proportion : et, comme dans le premier cas l'excès de potasse reste dans la liqueur avec l'acétate, nous avons préféré nous servir de carbonate magnésique dont on peut impunément employer un excès. Mais il faut faire attention à une cause d'erreur que présente l'expérience : c'est qu'une certaine quantité de magnésie reste en dissolution à la faveur de l'acide carbonique : pour la précipiter il suffit d'élever la température jusqu'à l'ébullition, mais il faut recueillir en même

temps l'alcool qui se distille pour en déterminer les proportions.

Voici les résultats numériques que nous avons obtenus : 100 grammes d'acide acétique que nous avons employés donnaient de sulfate calcinée au rouge.... (1).

Ici se termine la tâche que nous nous étions imposée. Nous ignorons si nous l'avons remplie de manière à satisfaire le désir de la Société, mais il nous semble que les réponses que nous avons présentées aux diverses questions prouvent suffisamment que nous n'avons pas suivi une fausse marche en nous astreignant à nous occuper des questions de l'ancien programme, beaucoup plus étendues et plus importantes que celles du programme de 1830, qui laissait surtout de côté l'importante question de savoir si l'alcool était indispensable à la formation de l'acide acétique, et nous éprouverions une véritable peine à penser que l'on pût voir dans cette manière d'envisager notre sujet une intention de faire un vain étalage de connaissances.

Nous avons cru devoir traiter ce sujet de la manière la plus étendue, et il nous a semblé que la Société ne pourrait nous blâmer de la marche que nous avons suivie. Il nous reste encore à dire un mot au sujet de ce travail.

On remarquera facilement qu'il présente peu de faits nouveaux : la faute n'en est pas à nous, mais aux travaux mêmes qui avaient déjà été publiés à ce sujet : quand nous commençâmes à nous en occuper, nous étions loin de penser qu'un si grand nombre eussent été faits, et que presque toutes les questions relatives à l'acétification

(1) Retardé par l'accident qui nous est arrivé avec l'acide chlorique, il nous a été impossible de terminer cette expérience ; nous aurons l'honneur d'en adresser les résultats à la Société qui en fera l'usage qu'elle jugera convenable.

Ces résultats ne sont pas parvenus à la Société.

A.

R.

eussent été résolues plus ou moins complètement. Déjà nous avons fait un grand nombre d'essais, et obtenu une partie des résultats que nous avons signalés dans notre mémoire, quand plusieurs de ces travaux vinrent à notre connaissance, et nous prouvèrent que, si nous avions eu à ce sujet quelques idées qui nous avaient paru présenter de l'intérêt, d'autres les avaient eues avant nous; et alors nous n'avons dû présenter le résultat de notre travail que comme la confirmation des résultats obtenus par divers chimistes qui s'étaient occupés de la même matière. Nous ne prétendons pas avoir connu tout ce qui a été fait, mais nous croyons que les choses les plus intéressantes ne nous ont point échappé.

C'est avec raison que l'on fait souvent aux Français le reproche de n'être pas au courant de ce qui se publie dans les pays étrangers, et particulièrement en Allemagne; nous espérons qu'il ne pourra nous être adressé, pour ce qu'il y a de plus important au moins, et nous avons préféré paraître donner peu de choses nouvelles dans ce travail, plutôt que de mériter que l'on pût en dire ce que M. Berzélius a dit au sujet du concours sur l'acide sulfurique (1).

« Plus tard, Doebereiner fit voir que l'acide fumant forme avec les bases la même quantité de sel qu'il devrait fournir d'après le calcul, en le considérant comme anhydre. Dix ans après, lorsque la question était parfaitement résolue, la Société de pharmacie en fit le sujet d'un concours, dont le résultat fut un travail de Bussy, *fort bon* à la vérité, mais qui, au fond, n'apprit rien qu'on ne sût déjà. »

En terminant, nous croyons qu'il ne sera pas inutile de rappeler en peu de mots les conséquences principales

(1) Traité de chimie, traduction, tom. 2, p. 9.

auxquelles nous ont conduit les expériences que nous avons faites.

L'oxygène est indispensable à la transformation de l'alcool en acide acétique. Il porte son action sur une partie de l'hydrogène de ce corps, et se combine avec ses autres principes sans donner d'acide carbonique.

Le même gaz agit sur plusieurs substances, comme la gomme, par exemple, pour former de l'acide acétique sans qu'il se forme d'alcool, et en produisant beaucoup moins de gaz carbonique qu'il n'en donnerait s'il se portait tout entier sur le carbone.

Beaucoup de substances organiques donnent de l'acide acétique, par une action spontanée et sans être en contact avec l'oxygène; et, dans le cas où il peut se former de l'alcool, celui-ci n'est pour rien dans la production de l'acide, tant que la liqueur n'a pas le contact de l'air.

L'acide acétique, que donnent par une action spontanée le plus grand nombre des substances organiques, présente les caractères particuliers que l'on a assignés à l'acide lactique; tandis que celui que donne l'alcool, ou les substances qui le renferment, a toujours les propriétés de l'acide acétique bien pur.

Plusieurs substances azotées, en décomposition putride, transforment le sucre en acide acétique hors du contact de l'air, et cette action explique ce qui arrive à beaucoup de substances végétales qui renferment du sucre et une substance azotée.

La plupart des substances qui produisent l'acétification de l'alcool sont azotées.

Des substances qui ne donnent pas directement d'alcool, et qui ne peuvent pas subir sa fermentation vineuse, éprouvent cette altération quand elles sont en mélange avec le sucre en fermentation, et produisent une quantité d'acide acétique très-considérable.

L'acide acétique seul peut déterminer l'acétification de

l'alcool, pourvu qu'il ait le contact de l'air ; et l'action d'une très-petite quantité de substances organiques, pour déterminer le même effet, n'a probablement pour but que de former un peu d'acide acétique, qui donne ensuite lieu à la production d'une quantité toujours croissante de ce corps.

...pour le ...
...quantité de ...
...proportion ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

...à la ...
...à la ...
...à la ...
...à la ...

MÉMOIRE N°. V.

MÉMOIRE

SUR

LA FERMENTATION ACÉTEUSE,

PAR M. AUBERGIER,

PHARMACIEN.

Beaucoup de chimistes se sont occupés de la fermentation acéteuse afin d'en donner la théorie; aucun n'y est parvenu, et je ne crois pas que de sitôt nous puissions arriver à l'avoir aussi rigoureuse qu'on pourrait la désirer; la regardant comme plus difficile à bien déterminer que la fermentation alcoolique dont nous ignorons encore les véritables causes premières, quoique les Boerhaave, Lavoisier, Fourcroy, Vauquelin, Deyeux, Chaptal, Gay-Lussac, Thenard, Colin, etc., en aient fait l'objet de leurs méditations.

Sans oser espérer de résoudre entièrement une question d'une aussi haute importance, j'exposerai à la Société les résultats de mes expériences, et les conséquences que j'ai cru pouvoir en tirer.

On sait qu'on entend en général par fermentation une altération qu'éprouvent spontanément les matières organiques, dont les produits varient selon la nature de

la substance qui a servi à les former, et des agens qui ont contribué à leur développement.

En observant ces phénomènes les chimistes ont donc dû distinguer plusieurs espèces de fermentations. Boerhaave est le premier qui en ait reconnu trois genres bien différens, qu'il a désignés sous les noms de fermentation alcoolique, acéteuse et putride. On en admet aujourd'hui une quatrième que l'on place la première; car on sait qu'elle précède nécessairement la fermentation alcoolique. Je veux parler de la fermentation saccharine.

Boerhaave regardait les différentes espèces de fermentations comme établies par la nature dans un ordre constant et subissant une série de mouvemens intérieurs qui se succèdent par une nécessité indispensable.

L'expérience paraissant avoir prouvé la vérité de l'observation de ce savant chimiste, on ne peut parler de la fermentation acéteuse sans énoncer les phénomènes de celles qui la précèdent. Qu'il me soit donc permis d'en tracer une légère esquisse.

M. Théodore de Saussure a produit la fermentation saccharine en faisant réagir pendant vingt-huit jours, à la température de 25° R., les principes constituans de la fécule convertie en empois, et mise dans un flacon rempli jusqu'au goulot; ce flacon était bouché de telle manière que la masse ne fût pas en contact avec l'air, et qu'elle pût cependant laisser échapper les gaz qui se composèrent de quelques traces d'acide carbonique et d'hydrogène. L'opération a donné pour résultat, sur 100 parties de fécule, un mélange de :

Sucre.	47,4
Gomme.	23,0
Amidon.	8,9
Ligneux amilacé.	10,3
Amidon non décomposé.	4,0

Pour développer la fermentation alcoolique il suffira de remplir d'un mélange de quantités données d'eau, de ferment, et de sucre, un flacon bouché comme pour la fermentation saccharine, et d'exposer l'appareil à une température de 15 à 20°. L'opération se terminera promptement en laissant dégager des quantités connues de gaz acide carbonique; comme dans la fermentation saccharine, l'action a lieu dans toute la masse; il s'échappe des bulles de bas en haut et dans tous les sens. Le mouvement terminé, la distillation donne un alcool plus ou moins concentré, selon la quantité de sucre employée.

Il n'est pas toujours aussi facile de se procurer le produit de la fermentation acéteuse. Cependant tout le monde croit savoir faire le vinaigre en raison de la facilité avec laquelle certains liquides passent à l'acétification, et même par la difficulté que l'on éprouve à l'éviter.

En examinant ce qui se passe dans cette circonstance, on y reconnaît, comme dans toutes les autres, l'uniformité des moyens que la nature emploie. Ainsi l'on ne peut obtenir d'alcool sans principe sucré; de même, point d'acide acétique produit par l'acte de la fermentation sans alcool. C'est ce que je vais essayer de démontrer par les faits que j'ai observés, et par les expériences que j'ai faites à ce sujet.

M'étant trouvé souvent à portée d'examiner des tonneaux de vin qui placés dans un cellier se transformaient spontanément en vinaigre, sans avoir été exposés à l'action d'aucun moyen factice, tandis que d'autres tonneaux qui se trouvaient à côté n'éprouvaient pas la même altération, je dus chercher à étudier les causes de cette différence, et les conditions qui peuvent servir à déterminer l'acétification.

Je fis défoncer un tonneau d'un hectolitre. Je le remplis alors de rafles que je recouvris d'environ 6 kilog. de raisin blanc bien écrasé, afin d'entretenir l'humidité à

la surface. Je versai ensuite du moût de raisin jusqu'aux trois quarts et demi de la capacité du tonneau ; et afin d'éviter que la partie qui ne baignait pas dans le liquide se moisît et prît un mauvais goût qu'elle aurait transmis au vinaigre, j'eus le soin de l'arroser tous les matins avec un demi-litre de liquide que je tirais par le robinet placé au fond du fût. La fermentation alcoolique s'établit de suite et continua ainsi qu'elle le fait ordinairement. Lorsque le mouvement tumultueux fut bien terminé, je jetai une étamine sur l'ouverture du tonneau, afin d'éviter la trop grande action de l'air, et d'empêcher l'entier refroidissement de la masse qui a resté près de six jours en stagnation. A cette époque elle a commencé à s'échauffer au milieu de la surface, et cette élévation de température s'est propagée rapidement dans toutes les parties de la grappe qui ne baignaient pas dans le liquide. J'arrosai alors trois fois par jour, afin d'éviter la perte de l'acide qui se faisait sentir dans l'endroit où avait lieu l'opération, et j'augmentai progressivement la quantité de liquide que j'employais à cet objet selon que le degré de chaleur était plus considérable, et qu'il se développait avec plus d'intensité. Après avoir ainsi recobobé pendant huit jours je fus étonné en sentant et goûtant le vin que je tirais par le robinet de n'y trouver aucune trace de vinaigre, tandis que celui que je retirais de la surface était très-acide. Je continuai l'opération comme je l'avais commencée, jusqu'à ce que le vin fût entièrement décomposé, et que la grappe fût refroidie en grande partie. Mais, avant qu'elle le fut entièrement, tout le liquide fut tiré par le robinet ; ensuite je versai de nouveau vin peu à peu et en même quantité. La chaleur augmenta insensiblement et devint aussi forte que dans la première opération. Quand l'acétification fut en pleine activité et qu'elle commença à se ralentir, je remplaçai de nouveau le vinaigre que je venais d'obtenir par

une nouvelle quantité de vin. Cette opération continuée pendant trois mois me fournit 450 litres de très-bon vinaigre, et j'aurais pu en en faire toute l'année avec le même succès, car la dernière opération fut encore plus promptement terminée que la première.

Comme ce résultat me paraissait indiquer que l'oxygène est absorbé dans l'acétification, je cherchai à le prouver en remplissant, aussitôt après vendanges, deux flacons à robinet de vin trouble qui venait d'être retiré par la pression de la grappe fermentée; les deux flacons furent placés à la cave pendant tout l'hiver. Durant cet espace de temps, le vin s'éclaircit de manière à pouvoir laisser apercevoir ce qu'il éprouverait soumis à une température de 25°. Les deux flacons y furent exposés; mais l'un fut laissé en contact avec l'air ambiant, et l'autre fut bouché avec un tube recourbé qui s'engageait sous une cloche pleine d'eau. Pendant huit jours la masse n'éprouva aucun changement, mais après le vin se troubla dans les deux vases, je commençai à voir s'élever des bulles qui emportaient avec elles des parcelles de lie, et qui venaient former à la surface une écume qui fut moins abondante dans le flacon bouché que dans celui qui ne l'était pas. Six jours après je pus sentir l'acide acétique dans ce dernier. Je voulus alors examiner la liqueur qui se trouvait au fond du vase; j'en tirai par le robinet; elle n'avait subi aucun changement. Aussitôt j'examinai celle de la surface, elle était très-acide; mais, en plongeant mon tube à une profondeur de quelques pouces, celle que j'obtins ne me présenta encore aucun des caractères de l'acétification qui dura quinze jours en descendant insensiblement. Quant au flacon bouché, il n'éprouva point la fermentation acéteuse, il avait seulement acquis de l'alcool.

J'ai répété cette expérience en remplissant les deux mêmes flacons de vin qui avait été tiré clair de la cuve,

et qui avait séjourné pendant trois mois dans un tonneau. Le vin mis dans le flacon bouché avec le tube recourbé n'a éprouvé aucune altération. Celui qui était exposé au contact de l'air moisit, et laissa déposer une partie de sa matière colorante et de son tartre, sans la moindre trace d'acétification. Cependant je croyais pouvoir être certain que ce vin aigrirait au lieu de moisir. Car M. Thenard ayant reconnu que le ferment est soluble en excès dans les fruits sucrés, et mes expériences m'ayant démontré qu'il existe également en excès dans les vins nouveaux, je pouvais soupçonner que la fermentation insensible n'avait pas entièrement détruit le principe sucré, et qu'alors le liquide soumis de nouveau à la fermentation, avec le contact de l'air atmosphérique, deviendrait acide si l'on ne prenait pas les précautions nécessaires pour éviter cette altération. Je répétais alors ces expériences dans les mêmes flacons, avec du vin semblable, mais en ajoutant par litre une once de sucre afin d'essayer de déterminer un léger mouvement de fermentation alcoolique. Je réussis; aussitôt que cette fermentation fut établie dans le flacon débouché, alors la fermentation acéteuse ne tarda pas à se faire sentir, et à continuer de se développer de la même manière que dans le vin obtenu par la pression de la grappe fermentée, tandis que celui du flacon bouché n'a fait qu'acquiescer de l'alcool.

Ces expériences ont été répétées tous les ans depuis 1829; elles ont toujours réussi lorsque le vin a été de bonne qualité; mais, lorsqu'il ne l'était pas, j'ai été obligé d'ajouter du sucre pour obtenir l'acétification, ce qui annoncerait que dans les vins peu généreux la fermentation insensible se termine plus promptement que dans ceux qui le sont beaucoup, et qu'il est important pour la conservation de ces derniers qu'ils soient préservés de l'influence d'une température un peu élevée

et de l'air atmosphérique, avant qu'ils aient achevé cette fermentation qui transforme les dernières portions du mucoso-sucré en alcool, et donne par conséquent de la qualité au vin lorsque l'opération se fait à une température au-dessous de 10 degrés. Mais si la température était plus élevée, le mouvement deviendrait tumultueux et le liquide passerait à l'acétification surtout s'il était soumis au contact de l'air ambiant. C'est sans doute à cette cause que l'on doit attribuer la facilité avec laquelle les vins nouveaux du midi passent à l'état d'acide acétique pendant le transport, lorsqu'on l'opère en été.

J'ajouterai à ce que je viens de dire deux faits qui s'y rapportent, et pour lesquels j'ai été consulté.

Un tonneau de vin, d'une capacité de 1500 litres, répandait par la bonde une forte odeur d'acide acétique. Après l'avoir bien examiné, je fis tirer la moitié du liquide à l'aide d'un robinet placé au bas du fût. Cette portion ne laissait pas apercevoir d'acide au goût, ni à l'odorat; arrivé aux $\frac{6}{10}$ on commençait à en sentir quelques traces, et aux $\frac{3}{4}$ le liquide n'était plus que du vinaigre.

La surface d'une cuve offrait une odeur et une saveur acides très-prononcées; cependant tout le vin se trouva bon. La partie seule dans laquelle baignait le marc était aigrie.

D'après ces faits, on peut déjà penser que l'air joue un grand rôle dans l'acétification, puisqu'elle ne peut avoir lieu qu'à son contact, et à la surface des liquides. Maintenant il s'agit de savoir si c'est seulement une de ses parties constituantes qui agit si puissamment, ou si elles ont toutes une action dans cette opération.

Pour me fixer sur cet objet, d'après M. Chaptal qui dit avoir obtenu du vinaigre en mettant dans de l'alcool à 22° de la levure de bière et de l'empois, et en exposant ce mélange au contact de l'air, j'ai rempli des cloches d'air atmosphérique, de gaz oxygène, d'azote et

d'hydrogène; ensuite j'ai introduit sous chaque cloche des vases dont chacun contenait 25 grammes d'un des ferments reconnus. A l'aide d'un tube en S, 100 grammes d'alcool à 17° ont ensuite été versés sur ces ferments, et les appareils ont été exposés pendant quarante-cinq jours à la température de 25°.

En agissant ainsi, je devais arriver à des résultats capables de me faire apprécier l'action des agents que l'on soupçonne servir au développement de la fermentation acéteuse.

N°. 1. *Gluten sous le gaz oxygène.*

Pendant un mois aucun mouvement de fermentation ne s'est manifesté. Le gluten a resté au fond du vase; après cette époque il y a eu absorption, la liqueur s'est troublée; quelques bulles se sont élevées, et ont porté à la surface du liquide de petites parties de gluten. Quinze jours plus tard on reconnaissait un commencement d'acétification, mais à peine sensible; l'alcool étant évaporé presque en totalité.

N°. 2. *Gluten sous l'air atmosphérique.*

Mêmes phénomènes que dans l'opération précédente.

N°. 3. *Gluten sous le gaz azote.*

La liqueur a toujours resté limpide; il n'y a pas eu d'absorption.

N°. 4. *Gluten sous le gaz hydrogène.*

Même résultat que sous l'azote.

N°. 5. *Muscle de bœuf sous le gaz oxygène.*

Pendant un mois, aucune altération ne s'est manifestée; mais ensuite il y a eu absorption et même putréfaction.

Cette dernière altération a été assez forte pour masquer l'acide acétique, que j'ai reconnu cependant par l'acide sulfurique.

N°. 6. *Muscle de bœuf sous l'air atmosphérique.*

Sans altération sensible, ni absorption.

N°. 7. *Muscle de bœuf sous le gaz azote.*

Sans altération ni absorption.

N°. 8. *Muscle de bœuf sous le gaz hydrogène.*

Sans altération, ni absorption.

N°. 9. *Levure de bière sous le gaz oxigène.*

Le liquide n'a éprouvé aucune altération pendant un mois; mais quinze jours plus tard il y a eu absorption et une faible odeur d'acide acétique.

N°. 10. *Levure sous l'air atmosphérique.*

Aucune altération pendant quarante-cinq jours.

N°. 11. *Levure sous le gaz azote.*

Aucune altération pendant quarante-cinq jours.

N°. 12. *Levure sous le gaz hydrogène.*

Aucune altération pendant quarante-cinq jours.

Enfin pour terminer l'exposition de mes expériences à cet égard, je dirai que de la pâte aigrie de farine de froment, soumise à l'action des mêmes agens, n'a présenté d'absorption que sous le gaz oxigène et l'air ambiant, et seulement lorsque l'alcool a été presque entièrement évaporé comme dans les opérations précédentes. Les farines

d'orge, de seigle ont agi de même, ainsi qu'un mélange de ces trois ferments.

Les ferments qui ont servi dans ces expériences avaient tous éprouvé un commencement d'altération, avant d'être mis dans l'alcool, parce que je crus que dans cet état ils seraient mieux disposés à déterminer la fermentation acéteuse. Mais n'ayant pu l'obtenir comme je le désirais, d'après l'expérience qui montre l'action se passer à la surface des liquides, je pensai que si un ferment est essentiel pour transformer l'alcool en vinaigre, il fallait encore qu'il fût suspendu à sa surface. En conséquence j'ai répété toutes mes expériences, avec les mêmes matières fermentescibles maintenues à la surface d'un alcool à 16° qui était le dernier produit d'une distillation de vin, et sous l'influence des mêmes gaz et du même degré de calorique que précédemment.

Aussitôt que les appareils ont été montés, un léger mouvement de répulsion s'est fait apercevoir; mais vingt-quatre heures après il y a eu, sous toutes les cloches pleines d'air atmosphérique ou de gaz oxygène, formation d'acide acétique, et une absorption qui a duré jusqu'à la fin de l'opération. Cette absorption a été telle qu'il s'est introduit beaucoup d'air atmosphérique sous les cloches, et qu'elles ont été remplies d'azote. Alors l'opération s'arrêtait, et ne reprenait que lorsque le liquide était remis en contact avec l'air oxygéné. J'ai essayé le gaz qui restait lorsque la fermentation acéteuse paraissait être arrêtée. Il ne précipitait pas l'eau de chaux sensiblement et éteignait les lumières.

A ces résultats je vais en ajouter d'autres obtenus en répétant quelques expériences de M. Cadet, que j'ai choisies parce qu'elles m'aideront d'abord à prouver que les liquides qui passent à l'état d'acide acétique, ont avant éprouvé la fermentation alcoolique, et qu'ils n'ont passé à l'état d'acide que lorsqu'ils ont été mis en contact

avec l'oxygène qu'ils ont absorbé. De là l'indispensable nécessité de faire opérer en vases clos la fermentation vineuse.

Chacune des expériences ci-après numérotées a été faite dans trois flacons bouchés avec un tube recourbé, dont l'extrémité s'engageait sous une cloche pleine d'eau. Aussitôt que je m'apercevais qu'un des trois flacons de chaque opération ne laissait plus dégager de gaz acide carbonique, ou que ce gaz sortait avec lenteur à la température de 15° , alors le tube recourbé était enlevé, et la masse fermentante était soumise à l'influence de l'oxygène et à une température de 25° , afin que le dernier mouvement de fermentation alcoolique qui n'est qu'insensible devînt tumultueux, et pût favoriser le prompt développement de la fermentation acéteuse; celle-ci s'est annoncée de suite par une absorption si forte que l'air atmosphérique a pénétré sous les cloches le troisième jour; et comme elles ne continrent bientôt plus que de l'azote, je fus même obligé d'exposer mes flacons à l'air pour leur faire terminer la fermentation acéteuse; ce qui m'a empêché d'apprécier la quantité d'oxygène absorbé.

Quand aux deux autres flacons, l'un a été soumis à l'influence de l'azote avec les mêmes précautions prises pour celui qui a été placé sous l'oxygène; l'autre n'a pas été touché: je n'ai reconnu de trace d'acide dans aucun de ces liquides fermentés à l'abri de l'oxygène.

Tableau des opérations.

NUMÉROS.	SUBSTANCES.	QUANTITÉS.	TEMPS qu'a mis la fermentation à s'établir.	DURÉE DE LA		Quantité de potasse employée pour sa- turer 16 grammes de liqueur.
				fermentation alcoolique.	fermentation acétueuse.	
13	Eau.	2000	De suite.	15 jours.	Un mois.	gram. 2
	Sucre.	250				
	Ferment.	31				
14	Eau.	2000	De suite.	12	Idem.	1,141
	Miel.	250				
	Levure.	31				
15	Eau.	2000	De suite.	20	Idem.	2,005
	Sucre.	250				
	Gomme.	31				
	Levure.	31				
16	Eau.	2000	24 heures.	25	45 jours.	1,200
	Miel.	250				
	Gluten.	31				
	Eau.	4000	1 jour.		Un mois.	1,565
	Miel.	500				
	Orge germée. . .	125				
	Eau.	2000	65 heures.		Idem.	0,500
	Sucre.	250				
	Muscle de bœuf.	50				
	Alcool à 16°. . .	125	Action nulle.	»	»	»
	Acide acétique. .	16				
	Alcool à 16°. . .	125	Action nulle.	»	»	»
	Acide tartarique.	16				

J'ai fait ces deux dernières expériences quoique je fusse bien persuadé que l'acide acétique pur et l'acide tartarique ne contribuaient en rien à l'acétification, pour démontrer que le tartre n'a d'influence sur cette altération que parce qu'il contient encore du ferment.

Après les faits qui viennent d'être présentés, j'indiquerai un moyen de se procurer une très-bonne qualité de vinaigre au prix le plus modéré, et dans tous les climats habités. Pour cela on fait germer de l'orge, et on la dessèche convenablement pour qu'elle contienne tout

le principe sucré. Ensuite on la fait moudre, on en met trois parties dans un tonneau défoncé d'un hectolitre, et on verse dessus 80 parties d'eau bouillante dans laquelle on délaie 10 parties de miel; on couvre hermétiquement, et on ne laisse que l'issue nécessaire pour faire dégager l'acide carbonique.

Lorsque la masse commence à se refroidir, on chauffe l'atmosphère du lieu où elle se trouve de 20 à 25°, l'on couvre la surface du liquide de l'épaisseur d'un pouce et demi de pâte aigrie faite avec un mélange de farine de froment, de seigle et d'orge, que l'on a soin d'humecter tous les jours avec le liquide qui est dans le tonneau, qui pourrait aigrir toutefois sans cette addition. Mais la lenteur qu'éprouverait cette décomposition laisserait perdre au liquide beaucoup d'alcool, au lieu qu'en accélérant le développement de l'acide acétique, il sera d'autant plus concentré que la liqueur aura moins perdu d'alcool. Ce qui est cependant inévitable, puisqu'on est obligé de le laisser en contact avec l'air atmosphérique, à la température de 25 degrés.

Considérations générales.

D'après les expériences que je viens de rapporter, il doit être démontré, autant que les moyens qui sont en notre pouvoir permettent de le faire, que de telle manière que l'on s'y prenne la fermentation acéteuse ne peut s'opérer, si l'on ne met en contact immédiat, dans un liquide alcoolique, un des principes ferments connus et le gaz oxygène sous l'influence d'une température de 25°.

En raisonnant par analogie, on doit croire que l'acétification des eaux gommées et mucilagineuses est précédée des fermentations saccharine et alcoolique, mais en quantité si minime sans doute que nos sens et nos moyens chimiques ne peuvent nous les faire apprécier.

et saisir au passage, pour préciser l'époque de leur développement. L'on s'en convaincra d'autant mieux que, si l'on examine avec soin la manière dont s'opère cette acétification, on voit que l'action a lieu dans toute la masse au même instant, au fond comme à la surface, et on peut regarder alors ces faits comme une anomalie de laquelle on ne peut tirer aucune conséquence. On devra penser que les produits se forment comme dans l'eau des amidonniers, où en quarante-huit heures se développent les fermentations saccharine, alcoolique et acétique, dans toutes les parties de la masse en même temps, sans que celle-ci soit au contact de l'air atmosphérique; il en est ainsi sans doute parce qu'il se forme, à la fois, une si petite quantité de sucre et d'alcool, que l'air qui se trouve interposé naturellement dans le liquide suffit pour leur décomposition. On ne saurait révoquer en doute ce que j'avance, puisque M. Vauquelin a reconnu dans un liquide semblable la présence de l'alcool et de l'acide acétique; et qu'en observant avec Fourcroy ce qui se passe dans la première période de la fermentation panaière, il a été reconnu par ces deux célèbres chimistes qu'il se formait du sucre, que l'on peut apprécier quoiqu'en faible quantité.

Après avoir démontré que l'acide acétique ne peut être produit par l'acte de la fermentation qu'aux dépens de l'alcool, comme celui-ci est formé aux dépens du sucre par un semblable mouvement, il est utile de parler des précautions qu'il faut prendre pour faire réussir une opération dont l'agent principal est très-volatil, et doit être exposé cependant à une température de 25°, au contact de l'air atmosphérique. Il est à observer d'abord qu'il est indispensable que le liquide soit convenablement alcoolisé. S'il l'était trop il empêcherait la fermentation; s'il ne l'était pas assez il donnerait des produits peu satisfaisants. Il est aussi très-essentiel que l'acétification

s'opère promptement; alors seulement les produits sont bons, l'alcool n'ayant pas été perdu.

Il ne doit plus être étonnant que l'on éprouve tant de difficultés pour obtenir une bonne fermentation acétique, de manière à se procurer cet acide en grand, ou même pour les usages domestiques; surtout étant incertain sur ce qui se passe dans cette opération. C'est sans doute pour cette raison que l'on s'est arrêté, en général, à un procédé plus ou moins analogue à celui dont on se sert à Orléans, et qui est défectueux, non-seulement parce qu'il fait éprouver de grandes pertes, mais encore parce que ce n'est qu'un moyen secondaire.

Afin d'être certains de réussir, les fabricans sont obligés d'avoir recours, pour faire leurs mères, à d'excellent vinaigre, de sorte que si l'on manquait de celui-ci il faudrait donc se passer de vinaigre. Il me semble que le procédé de Boerhaave, modifié et simplifié comme je l'ai fait, conviendrait beaucoup mieux dans tous les pays vignobles, étant plus naturel, offrant plus de certitude de réussite, et donnant un vinaigre bien supérieur pour la force et l'arôme, et qui reviendrait à un prix bien moins élevé, puisqu'il n'y aurait pas de perte à éprouver. Il y a de plus un avantage qui est propre au procédé; c'est que l'on peut à volonté augmenter la force du produit en mêlant au vin ou au vinaigre du $\frac{3}{8}$ par petites portions, comme par exemple un litre sur 6 de vin ou de vinaigre; et on se sert de ce mélange pour arroser la grappe, en continuant ainsi jusqu'à ce que le vinaigre soit parvenu au point où on veut l'amener. Je suis arrivé à donner ainsi à mon acide plus du double de la force du meilleur vinaigre d'Orléans.

Les fabricans sont étonnés d'avoir des mères qu'ils appellent paresseuses, parce qu'elles suspendent tout à coup leurs fonctions. Je n'en suis pas du tout surpris, d'après la facilité avec laquelle cette stagnation peut

être provoquée par un courant d'air froid, dirigé sur un tonneau par des portes entr'ouvertes ou mal jointes; ou bien encore on éprouvera cet inconvénient si la fermentation se trouve trop avancée, que le mouvement soit presque achevé, et que l'on mette du vin dont la température est beaucoup moins élevée que celle de la mère. Il n'en faudra pas davantage pour ralentir et même anéantir la fermentation si l'on ne remédie de suite à cette espèce d'angoisse qui se terminerait par la cessation de tout mouvement. Pour prévenir ce désagrément il faut continuellement observer la marche de l'acétification, éviter l'impression froide de l'air ambiant, et avoir du vin de quelques jours dans la vinaigrerie lorsque l'on veut tirer du vinaigre, pour ne pas mettre dans la mère un liquide à une température moins élevée que celui qu'elle contient. Il faut encore veiller continuellement à ce que l'acétification ne se ralentisse pas. Dans ce cas il faudrait faire chauffer le vin que l'on veut acétifier dans des bouteilles de verre bien bouchées, en laissant un espace de trois pouces entre le liquide et le bouchon; on les placerait dans une chaudière pleine d'eau froide; que l'on ferait chauffer jusqu'à l'ébullition. On verserait alors le vin dans la mère à l'aide d'un entonnoir, dont le tube descendrait jusqu'au fond du tonneau. On échaufferait ainsi les douves, et on exciterait le mouvement qui ramène le ferment du fond à la surface. Il faut surtout avoir grand soin d'éviter que ce mouvement ne s'arrête, parce qu'il est difficile, pour ne pas dire impossible de le faire reprendre; ce dont il est facile de se convaincre, si l'on veut se mettre sous les yeux tout ce qui doit concourir au développement de cette opération, la nature des principaux agens, et de leurs différentes fonctions. L'on voit l'oxygène absorbé, l'alcool décomposé par la présence de la matière fermentescible, corps éminemment organique et qui a son principe de vie, puisqu'il jouit de la faculté

d'abord de transformer la fécule en sucre, d'après Kirchoff, ensuite ce produit en alcool, et enfin ce dernier en acide acétique; principe de vie qui, tout puissant qu'il le paraît, lui est cependant enlevé par la dessiccation. Si tous les moyens que j'ai indiqués ne peuvent tirer la mère de cet état d'inertie, je pense que l'on pourrait employer avec succès un courant de fluide électrique ou galvanique; et comme M. Gay-Lussac a fait usage de l'oxygène pour imprimer à de la vendange privée entièrement d'air le premier mouvement de fermentation, de même l'électricité agirait comme corps qui agite les masses, met leurs parties en mouvement, et prédispose leurs molécules constituantes à se diviser pour donner naissance à un corps nouveau.

Si cette dernière indication ne réussit pas mieux que les autres, c'est que sans doute le principe de vie est éteint. Il pourrait se faire que le sucre eût quelque action; mais je ne l'ai pas essayé, et encore faudrait-il être sur les lieux, car la réussite dépend du degré plus ou moins acétique du liquide.

En se servant du moyen que je propose, de remplir une cuve ou un tonneau de rafles, on peut faire du vinaigre toute l'année sans frais, avec la plus grande facilité et sans craindre de pertes.

Ce mode d'agir ferait sans doute perdre entièrement l'habitude dégoûtante qu'ont quelques fabricans de jeter dans leurs mères des animaux crevés. Les intéressans travaux de M. Colin nous apprennent que ce n'est pas sans fondement qu'un pareil usage a été établi. Sans doute le hasard, en prouvant qu'on pouvait ainsi activer la fermentation acéteuse et obtenir par conséquent de meilleur vinaigre, aura conduit à employer un moyen que nous repoussons avec dégoût.

D'après les faits que je viens d'exposer, on doit voir que tous les corps organiques auxquels on a reconnu la

propriété de transformer le sucre en alcool, peuvent aussi contribuer à convertir l'alcool en vinaigre, et qu'ils ont tous un principe commun, agissant comme le gaz oxide d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique, en attirant l'oxygène de l'air qui sert à former l'acide acétique et de l'oxide d'hydrogène. Je pense ainsi parce que l'alcool contient plus d'hydrogène que l'acide acétique, et que cet hydrogène ne s'est pas dégagé pendant l'opération. Il faut donc qu'il ait formé de l'eau, ce dont on aurait pu s'assurer en pesant le liquide; mais comment apprécier la perte inévitable que fait la masse pendant l'opération? Je conçois bien que l'on peut y parvenir; mais il faudrait se procurer des instrumens nouveaux, faits exprès pour cet objet, et s'en occuper exclusivement.

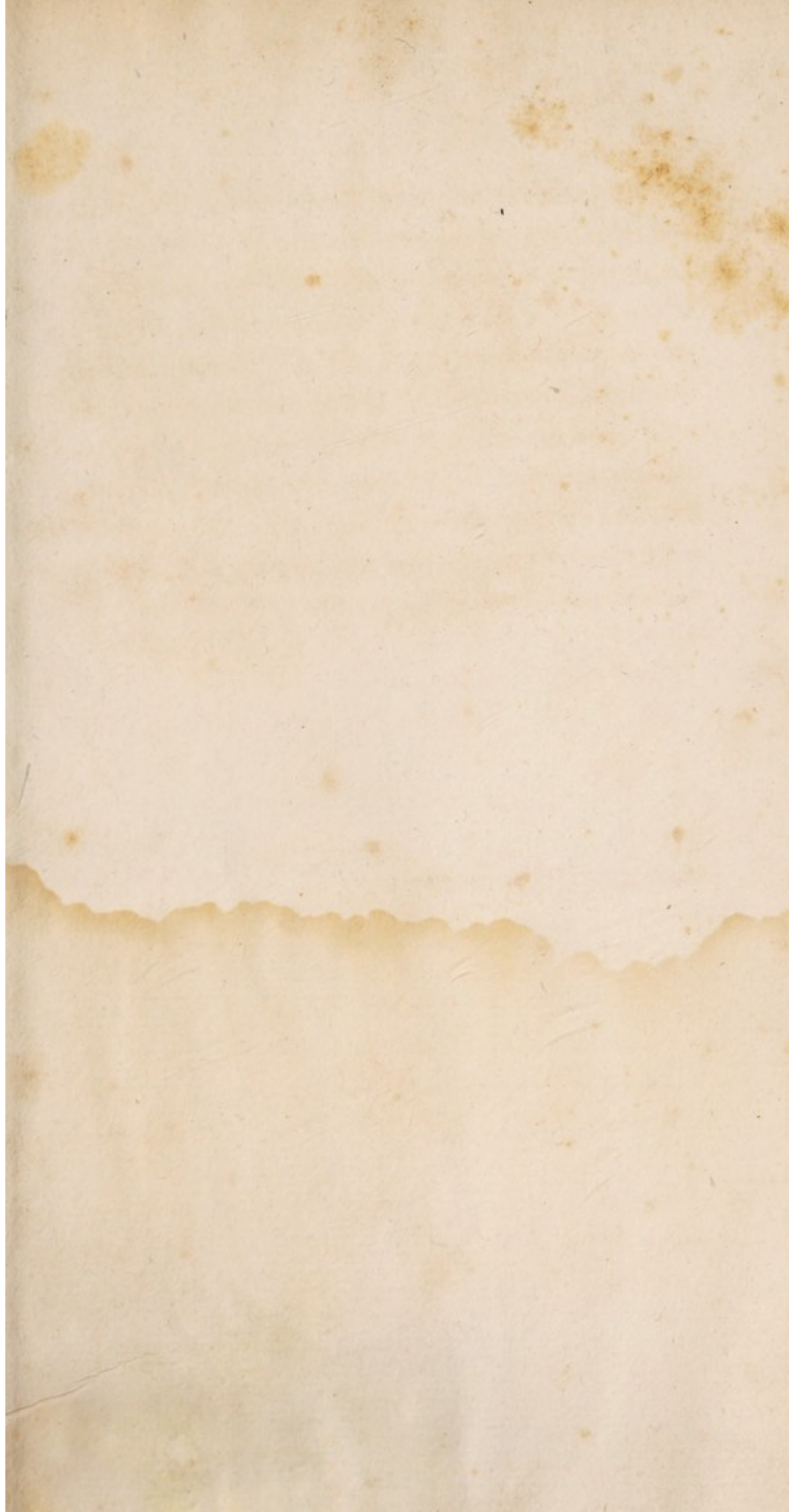
J'ai remarqué que tous les ferments connus jouissent de la même propriété, mais non pas avec le même degré d'activité, principalement dans l'acétification. Il convient d'ailleurs, surtout pour cette dernière opération, de rejeter les matières animales et de leur préférer les ferments qui existent dans tous les fruits sucrés, dans les graines céréales, le lait, les feuilles de vigne.

Je ne finirais pas si je voulais citer tous les êtres, ou parties d'êtres organisés, qui recèlent ce principe ferment que la nature a répandu avec profusion, et les expériences dont ils ont été l'objet. Je craindrais d'être trop long, d'autant mieux qu'il n'y a que le temps, le travail, et de longues méditations qui puissent certifier les résultats de ce que je viens d'exposer.

FIN.

PARIS. — IMPRIMERIE ET FONDERIE DE FAIN,

RUE RACINE, N^o. 4, PLACE DE L'ODÉON.



2924 E

July

