L'acide formique

par Robert STUMPER, ingénieur-chimiste diplômé.

„It seems strange that Nature should prepare and separate in the body of insects, without any sensible heat, and that in good quantity considering the bulk of the animal, a liquor the same for kind with the Acid Spirits, which are by Art extracted out of some minerals not without great force of fire".

John WRAY 1670

I. Aperçu historique.

La découverte de l'acide formique semble remonter aux ténèbres scientifiques du XVIme siècle. Vers cette époque les naturalistes *Otho Brunsfeld, Joannes Bauhin* et *Hieronymus Tragus* constatèrent par hasard que la couleur bleue de certaines fleurs, notamment de la chicorée, se convertit en rouge dès qu'on les mettait sur un dôme de fourmis. Cette observation fut répétée et vérifiée par les Anglais *Langham* et *Hulse*. Mais la véritable découverte de l'acide formique est due à *Samuel Fisher* [1]) de Sheffield, le premier qui entreprit des expériences chimiques. Ce fut également lui qui sépara l'acide en distillant les fourmis des bois. Il constata une grande ressemblance entre les propriétés du jus acide des fourmis et celles du vinaigre. Ces observations, ainsi que celles du Docteur *Hulse* se trouvent réunies dans une lettre adressée au rédacteur des «Philosophical Transactions» de Londres par *John Wray* [1]), auquel pas mal d'auteurs modernes attribuent, pour cette raison, l'honneur de la découverte de l'acide formique. (p. ex. Roscoe-Schorlemmer.)

Dans la suite d'autres naturalistes et chimistes se sont également occupés de cette question. *Ettmüller, Hoffmann, Hioerne, Homberg, Rouelle* etc. préparèrent également l'acide formique en distillant des fourmis. Le célèbre chimiste *Marggraf* [2]) en fit la première étude approfondie, et il ne tarda pas à s'apercevoir de la nature particulière de l'acide formique en préparant les sels de fer et de zinc. Le Suédois *Bergmann* en étudia les «attractiones electivas simplices», [3]) et ses élèves *Joh. Arvidsson* et *P. Oehrn* [4]) en firent l'étude complète.

---

[1]) John Wray. Some un-common observations and experiments made with an acid juyce to be found in Ants.
Philosoph. Transactions 1670. p. 2063—2069.

[2]) Marggraf. Opuscules chymiques. Paris 1762.

[3]) Bergmann. Nova acta. Reg. Societ. Scient. Upsala vol. II.

[4]) Arvidsson et Oehrn. Dissertatio chemica de Acido formicarum. Upsala 1777.

Ces auteurs préparèrent toute une série de sels formiques: les formiates de potassium, sodium, ammonium, calcium, aluminium, magnésium, argent, plomb, cuivre, fer, étain, nickel, cobalt et zinc. Ils établirent d'une façon définitive la nature particulière du jus âcre et acide des fourmis, dénommé dès lors acide formique. Dans le dernier chapitre de leur travail, intitulé «Acidum formicarum differt ab Aceto», ils prouvèrent que l'acide formique n'a rien de commun avec l'acide acétique. Il est intéressant de noter leurs indications sur la densité des acides mis en expérience. Leur acide formique avait une densité de 1.0453, ce qui correspond à peu près à 18—19% en H-COOH, tandis que leur acide acétique avait d = 1,0696 c.-à.-d. une teneur de 61—62% en CH_3. COOH.[5]) Ces écarts de la teneur en acide expliquent les divergences énormes qu'ils avaient obtenues dans leurs essais de saturation. Ils indiquent p. ex. que 8 parties d'acide formique saturent 74 parties d'alcali minéral (Na_2 CO_3, NaOH.), à l'encontre de l'acide acétique qui en neutralise 234. Mais tout cela est fort aisément à comprendre quand on songe que ces expériences ont été effectuées vers 1775!

En 1802 Vauquelin et Fourcroy[6]) émirent l'opinion que l'acide des fourmis n'est point un acide particulier, mais plutôt un mélange d'acide acétique et d'acide malique. Cette assertion fut réfutée par J. F. *Suerssen*[7]) et *Gehlen*[8]), et depuis lors le monde scientifique accordait le nom d'acide formique à l'acide extrait des fourmis.

Vers la même époque (1810—1820) *Berzelius*[9]), *Dœbereiner*[10]) et *Liebig*[11]) découvrirent d'autres modes de préparation à partir de substances organiques, par décomposition de l'acide oxa-

---

[5]) Chemiker-Kalender 1920. p. 283—284.

[6]) Vauquelin et Fourcroy. Sur la nature chimique des fourmis et sur l'existence de deux acides végétaux dans ces insectes. Annales du Muséum d'Hist. Nat. 1802.

[7]) Suerssen. Ueber die Verschiedenheit der Ameisensäure u. d. Essigsäure. Allgem. Journal d. Chemie v. Gehlen, 1805.

[8]) Gehlen. Bemerk. über die Eigentümlichk. der Ameisensäure. Beitr. zur Chemie u. Physik v. Schweigger, 1812

[9]) Berzelius. Lettre sur l'analyse de l'acide formique. Ann. de chimie et de physique, 1817. p. 109.

[10]) Dœbereiner. Chem. Konstitut. d. Ameisensäure. Journ. f. Chem. u. Physik, 1821.

[11]) Liebig. Ameisensäure und Ameisensaure Salze. Liebigs Annalen, 1836.

lique etc. Le grand essor de la synthèse organique, grâce aux travaux de Wöhler, Berthelot et Liebig, fut la cause de ce que l'on a oublié l'acide des fourmis, de sorte qu'actuellement nous n'en savons pas beaucoup plus long que nos ancêtres d'il y a 100 ans! Cela ne veut évidemment pas dire que nous sommes en arrière quant à nos connaissances sur l'acide formique dont nous avons actuellement plus de 15 modes d'obtention et de synthèse.

II. Les problèmes du venin des fourmis.

Nous sommes obligés de faire maintenant une distinction entre l'acide formique et le «jus âcre et acide» des fourmis, dont le constituant essentiel paraît être l'acide formique. Une telle opération est nécessaire pour bien saisir et détacher les différents côtés du problème qui nous occupe.

L'acide est un composé chimique bien défini, répondant à la formule H-COOH et doué de propriétés chimiques et physiques bien déterminées. Il se rencontre dans la vessie du venin des fourmis, c'est là un fait acquis. Mais sommes-nous en droit d'identifier tout bonnement le venin des fourmis avec l'acide formique? Nous verrons dans la suite qu'une telle assertion serait une généralisation hâtive, et qu'il y a lieu de faire toute une série de distinctions dont chacune correspond à un petit problème plus ou moins important. Hâtons-nous de dire que la grande majorité de ces problèmes ne sont point encore résolus à l'heure actuelle.

Quels sont maintenant les problèmes à résoudre? Du moment que nous parlons du *venin* des fourmis, nous sommes forcés d'envisager le sujet à divers points de vue. Je fais suivre, dans un ordre logique, un tableau résumant l'ensemble des problèmes:

A. Anatomie:

1° Quel est l'organe à sécrétion du venin des fourmis?

2° Existe-t-il différents types d'organes sécréteurs?

3° Quelle est la nature chimique du venin des fourmis?

4° La présence de l'acide formique, présumée constante dans le corps de tous les Formicides, est-elle réellement constante?

5° Quelle est la concentration de l'acide formique dans le venin?

6° Dans quelles proportions se trouve-t-il chez les différentes espèces?

7° Est-ce que le venin des fourmis ne contient, comme acide libre, que de l'acide formique?

C. Physiologie:

8° Quel est le mécanisme de la sécrétion de l'acide formique?

D. Bionomie:

9° Quel rôle le venin joue-t-il dans la vie des fourmis?

10° Quelles sont les adaptations morphologiques et physiologiques dues à la présence d'un appareil vénénifique?

E. Toxicologie:

11° Quelle est l'action du venin des fourmis sur les différents organismes?

12° L'acide formique est-il le seul responsable de l'action toxique?

13° Quelles sont les autres substances contenues dans le venin et susceptibles d'une action vénimeuse?

* * *

Tels sont les principaux problèmes que l'on peut envisager quant au venin des fourmis. On pourrait augmenter cette liste, mais bornons-nous à cette rapide énumération qui se verra simplifiée par l'étude anatomique de l'appareil vénénifique.

Malgré la diversité des innombrables espèces, toutes les fourmis, à l'exception des mâles, possèdent un organe vénimeux qui constitue la partie la plus importante de leurs réactions protectrices. D'après les recherches de Meinert, Forel, Dewitz etc., cet appareil se présente sous deux types différant surtout par les parties servant à l'inoculation du venin:

les uns, représentant les sous-familles des Myrmicinae, Ponerinae et Dorylinae, sont pourvus d'un dard;

chez les autres, les Camponotinae (quant aux Dolichoderinae, elles n'ont pas d'appareil vénénifique proprement dit), le dard est très rudimentaire; le suc venimeux jaillit d'un conduit. Il va sans dire que les réservoirs à venin ainsi que les glandes à sécrétion diffèrent également dans les deux cas. Forel caractérise l'appareil venimeux de la première catégorie par la dénomination «type de la vessie à bourrelet» et celui de la seconde par «type de la vessie à coussinet». [12])

Il importe maintenant de connaître *le rapport entre le type de l'appareil vénénifique et la sécrétion d'acide formique.* Melan-

[12]) Cf. A. Forel. Fourmis de la Suisse. IIme édit., 1920.
K. Escherich. Die Ameise. II. Auflage, 1917.
W. M. Weeler. Ants. 1920.

der et Brues [13]) ont étudié, très sommairement il est vrai, cette question. Leurs conclusions, tirées de quelques expériences sur des genres américains, sont les suivantes:

1° La présence de l'acide formique est constante chez les Camponotinae.

2° Chez les autres sous-familles ce n'est pas le cas; elles ne paraissent pas en sécréter.

3° En général, la nature chimique du venin des fourmis est mal connue.

Mes propres recherches, tout en apportant une série de faits nouveaux, ne font que confirmer les conclusions des deux Américains. Quelques auteurs ont bien essayé d'expliquer l'action toxique du venin des fourmis par l'influence de l'acide formique, mais d'autres critiquent sévèrement une telle supposition. Au lieu de se hasarder sur le domaine de la spéculation, la grande retardatrice de tout progrès scientifique, ne conviendra-t-on pas à dire qu'il vaut infiniment mieux rester sur le terrain solide de l'observation et de l'expérience? C'est ce que nous avons essayé de faire en nous bornant à l'étude du chimisme du venin des fourmis. Le premier grand problème qui s'impose maintenant est celui de l'acide formique.

III. L'acide formique.

Je commencerai donc l'étude du venin des fourmis par celle de leur «jus âcre et acide», contenant des doses, d'ailleurs inconnues, d'acide formique.

Cet acide est sécrété avant tout par les Camponotinae, c.-à.-d., par les fourmis phylogénétiquement supérieures et correspondant exclusivement au type de la vessie à coussinet. La première question à laquelle je me suis attaché a été de savoir si le venin des Camponotinae ne contenait pas d'autre acide volatil libre que l'acide formique. Pour la résoudre, j'ai étudié la Fourmi fauve de nos bois qui produit de loin les plus grandes quantités d'acide formique. Tout le monde connaît leurs dômes construits en aiguilles de sapins et éparpillés dans nos forêts. Autrefois on se servait de cette espèce pour l'extraction de l'esprit de fourmis, le Spiritus Formicarum de nos pharmacies. Le premier problème chimique que je me suis posé a été le suivant:

Le venin des Camponotinae, notamment de l'espèce Formica rufa, *contient-il, à côté de l'acide formique, d'autres acides volatils libres?*

---

[13]) Melander & Brues: Chemical Nature of some Insects Secretions. Bullet. of the Wisconsin. Nat. Hist. Soc. 4.

Il importe, avant d'entrer dans le vif du sujet, de résumer la méthode employée. Une distillation pure et simple des fourmis était à éviter, pour empêcher la formation de produits de pyrogénation des matières albuminoïdes, des hydrates de carbone et des graisses constituant l'organisme des fourmis. La méthode qui m'a semblé la meilleure, était celle de Duclaux dont je fais suivre le principe.

A. *Recherche et dosage des acides volatils par la méthode physico-chimique de Duclaux:* [14])

La méthode de Duclaux, méthode française et particulièrement élégante, est fondée sur le fait que les acides organiques inférieurs ont une tension de vapeur caractéristique. Chacun de ces acides est doué d'une «volatilité» spécifique, chacun d'eux possède une facilité plus ou moins grande de passer à l'état de vapeur, faculté qui est liée au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule. *En distillant un tel acide libre, il est tout naturel que la marche de l'opération est également une de ses caractéristiques.*

Supposons une solution d'un acide volatil et amenons-la à un volume constant de 110 cm³ p. ex. Soumettons-la à une distillation en recueillant dix prises successives, chacune de 10 cm³ exactement mesurés. Chacune de ces prises sera neutralisée à part, à l'aide d'une solution titrée connue. (KOH, NaOH $^1/_{10}$ N, solution saturée de Ca $(OH)_2$). On inscrit à la suite les unes des autres les données lues successivement sur la burette. Admettons que la quantité d'acide totale introduite dans le ballon exige exactement 100 cm³ de la solution alcaline. Les lectures successives représenteront alors, en centièmes, les proportions de cet acide existant dans les 10, 20, 30, 40 etc. centimètres cubes passés à la distillation. Cela posé il est évident que:

1°) La marche des nombres dans cette série d'opérations est caractéristique de l'acide en question.

2) Il existe un rapport constant entre la quantité de l'acide introduite dans le ballon et la quantité qui a distillé à un moment donné, de sorte qu'à l'aide de la quantité passée dans les 10, 20, 30... premiers cm³ on peut calculer la quantité totale de l'acide introduit dans le ballon à distillation.

3°) S'il y a un mélange de deux acides, chacun se comporte comme s'il était seul.

B. *Marche opératoire.* — Voyons d'abord le cas où il n'y a qu'un seul acide dans le liquide à examiner. On mesure exactement 110

[14]) Duclaux: Traité de microbiologie. Tome II.
Bertrand-Thomas, Guide pour les travaux biochimiques, p. 411—428.

cm³ du liquide dans un ballon de 250—300 cm³ en relation avec un réfrigérant ordinaire, et on distille assez vite. Le liquide distillé est recueilli dans de petits ballons jaugés de 10 cm³, en surveillant très attentivement la distillation. Dès que le liquide affleure le trait de jauge, on remplace brusquement le ballon jaugé par un second semblable. Il est même avantageux d'adapter au bec du réfrigérant un petit tube en verre recourbé, que l'on retourne dès que le liquide atteint le trait de jauge. De cette manière on évite des pertes de liquide.

La première prise de 10 cm³ est versée dans un Erlenmeyer de 200 cm³, on rince quelquefois la fiole avec de l'eau distillée que l'on ajoute au contenu de l'Erlenmeyer. Puis le petit ballon est soigneusement égoutté. Le liquide est neutralisé avec une liqueur basique titrée, de l'eau de chaux de préférence. On emploie la phtaléine du phénol comme indicateur, et on note le nombre de cm³ de liqueur titrée lus sur la burette. On répète la même opération avec les 10, 20 ... cm³ de liquide distillé.

Ensuite *on calcule les rapports des volumes de solution alcaline* nécessaires pour neutraliser les 10, 20, 30 ... premiers cm³ *au volume nécessaire pour saturer* l'acide total du ballon. (On commence toujours par déterminer l'acidité totale du liquide.)

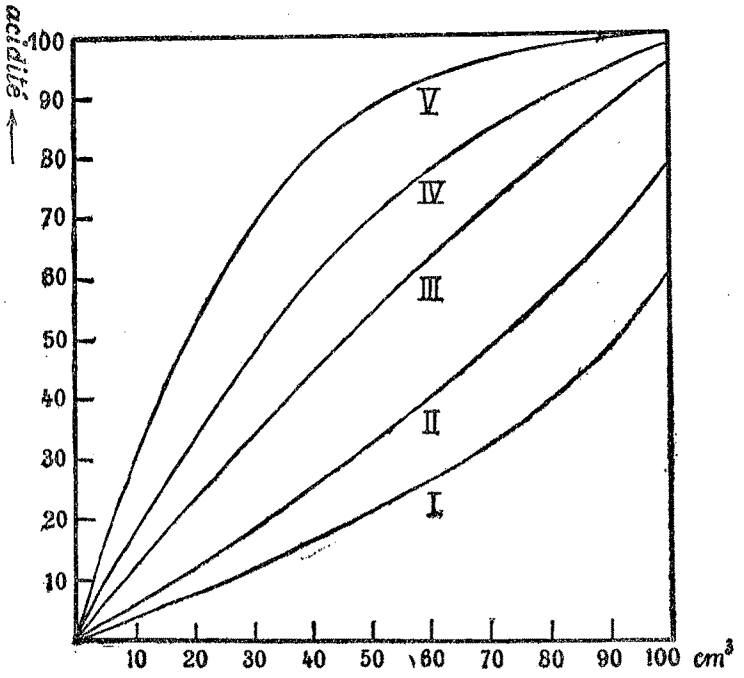
Il est évident que l'on exprime l'acidité totale et les acidités partielles des 10, 20 30 ... premiers centimètres cubes en *cm³ de la liqueur alcaline*, vu que l'on ignore généralement, dans la pratique, la nature de l'acide.

En dressant le tableau des valeurs trouvées, on calcule les rapports suivants pour les acides volatils, rapports qui indiquent la marche de la distillation et par cela même la nature et la quantité de l'acide.

Premier Tableau (d'après Duclaux.).

	Acide formique	Acide acétique	Acide propionique	Acide butyrique	Acide valérianique
10 cm³	3,5	5,9	11,5	17,3	30,5
20 „	7,2	12,2	22,8	32,7	53,0
30 „	11,3	18,7	33,5	47,0	69,3
40 „	15,5	25,6	44,0	58,5	81,0
50 „	20,5	32,7	54,0	68,8	88,5
60 „	25,5	40,4	63,3	77,5	93,5
70 „	31,1	48,7	72,5	84,3	96,5
80 „	38,5	57,5	81,0	90,5	98,3
90 „	48,0	67,5	88,5	94,6	99,5
100 „	59,0	80,0	95,0	97,5	100,0

Il vaut mieux traduire ces valeurs en un langage plus sensible, celui des courbes. A cet effet on porte le nombre des cm³ de liquide distillé en abscisses et celui des lectures faites sur la burette en ordonnées. De cette manière on obtient des courbes très différentes indiquant d'une façon nette et précise la marche de chaque distillation. On peut en conclure que les acides volatils distillent (voir Graphique I) d'autant plus vite que leur poids moléculaire est plus élevé.



Graphique I. (d'après Duclaux.)

Courbe I = acide formique,
„ II = „ acétique,
„ III = „ propionique,
„ IV = „ butyrique,
„ V = „ valérianique.

Voyons p. ex. l'état des choses quand la moitié du liquide contenu dans le ballon a passé à la distillation. (= 55 cm³.) On constate aisément que:

1°) 22 % de l'acide formique ont passé
2°) 30 % » » acétique » »
3°) 58,8 % » » propionique » »
4°) 75 % » » butyrique » »
5°) 91,5 % » » valérianique » »

Toutes ces valeurs sont établies une fois pour toutes dans chaque laboratoire, et c'est sur elles que se base la détermination qualitative et quantitative des acides volatils dans les liquides à examiner. Il résulte de tout cela que la marche des chiffres dans une série d'opérations suffit souvent pour indiquer l'acide auquel on a à faire et, une fois que l'on est assuré de sa nature, on peut, en s'arrêtant à une prise quelconque et en cherchant, dans le tableau ci-dessus, le facteur correspondant, évaluer la quantité d'acide volatil se trouvant dans le ballon.

Exemple: On a fait 8 prises, et la marche des chiffres indique l'acide butyrique. On n'a qu'à consulter le tableau qui nous dit que dans 80 cm³ de distillat se trouvent 90,5 % de l'acide total, et de là on calcule aisément le poids total de l'acide.

Cette méthode nous indique donc, par la seule inspection des nombres fournis par la neutralisation des différentes prises successives, et le nom et la quantité d'acide volatil. Au lieu d'évaluer ces nombres *en % de l'acidité totale il est plus commode de les évaluer en % de l'acide passé dans les 100 centimètres cubes du distillat. A cet effet on prend le rapport des nombres contenus dans les colonnes du tableau I au nombre du bas de la colonne.*

On obtient ainsi un second tableau:

Deuxième Tableau.

	Acide formique	Acide acétique	Acide propionique	Acide butyrique	Acide valérianique
10 cm³	5,9	7,4	12,1	17,6	30,5
20 »	12,2	15,2	24,0	33,6	53,0
30 »	19,0	23,4	35,3	47,5	69,5
40 »	26,4	32,0	46,2	60,0	81,0
50 »	34,4	40,9	56,8	70,6	88,5
60 »	43,4	50,5	65,7	79,5	93,5
70 »	52,8	60,9	76,2	86,5	96,5
80 »	64,6	71,9	85,0	92,5	98,3
90 »	79,6	84,4	93,0	97,0	99,5
100 »	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Ces valeurs se traduisent également par des courbes qui sont analogues aux premières; elles sont plus rapprochées l'une de l'autre, car, parties du même point 0, elles aboutissent au même point 100.

Quant au cas d'un mélange de deux acides volatils, il est plus compliqué. Nous avons vu plus haut que chacun d'eux se comporte comme s'il était seul. Il suit la marche de sa distillation. Il est donc évident que la marche des chiffres ainsi que l'allure des courbes s'en ressentiront.

Je me bornerai à dire que l'on peut également déceler par cette méthode la nature et la quantité d'un mélange de deux acides volatils.

J'ajoute que cette méthode a rendu des services précieux à la physiologie des thallophytes inférieurs (bactéries, algues, saccharomycètes etc.), car c'est la seule méthode pratique pour doser les acides volatils de fermentation, partant la seule méthode pour étudier le travail vital de ces organismes.

IV. Application de la méthode de Duclaux à l'étude du venin des Fourmis.

Au début de mes recherches sur le chimisme des glandes vénénifiques des Formicides, j'ai été tout naturellement amené à étudier la nature exacte de l'acide contenu dans leur vessie à venin. C'est d'ailleurs une des premières questions qui se posent. Il est très curieux de constater le manque de travaux sur ce sujet; on se contente tacitement de prendre tout naturellement cet acide pour de l'acide formique, et personne n'a songé à vérifier, de nos jours, cette donnée, par les méthodes modernes. Ajoutons en même temps que nous n'avons de même aucune étude systématique sur les quantités d'acide formique contenues dans le corps des fourmis. C'est au commencement du siècle passé que deux chimistes français, Fourcroy et Vauquelin, avaient soulevé la question si l'acide des fourmis était réellement un acide «sui generis». Ils avançaient l'idée que ce n'était qu'un mélange d'acide malique et d'acide acétique. Suerssen et Gehlen réfutèrent cette assertion par des recherches qualitatives, et c'en était fini avec cette question. Depuis lors ce petit problème de la physiologie des arthropodes a été complètement oublié. Comme il me paraissait assez digne d'une vérification, d'une revision, je m'y suis attaqué. Pendant les travaux qualitatifs et quantitatifs je m'étais heurté à certaines irrégularités qui laissaient soupçonner la présence, à côté de l'acide formique, d'un ou de plusieurs acides libres. (Méthode de

Mac Neir p. ex.) Cela m'amena à vérifier et à contrôler les résultats par une autre méthode et pour cela, comme je l'ai déjà dit, celle de Duclaux me paraissait tout indiquée. Inutile de dire qu'elle confirma une fois de plus sa valeur et sa réputation.

Pour avoir un terme de comparaison plus précis que les tables de Duclaux, il fallait commencer par établir dans notre laboratoire la marche de la distillation. Je l'ai fait pour les acides formique et acétique. Comme le premier est de loin le plus important, j'ai fait 4 essais, effectués sur des solutions dont les titres en H-COOH étaient les suivants:

1 . . . . $^1/_{18}$ N.
2 . . . . $^1/_{36}$ N.
3 . . . . $^1/_{40}$ N.
4 . . . . $^1/_{125}$ N.

La table III résume les valeurs trouvées par neutralisation avec NaOH $^1/_{10}$ N.

Troisième Tableau.

	I.	II.	III.	IV.	**Moyennes.**
10 cm³	3,6	3,8	4,1	4,0	**3,9**
20 „	8,6	8,7	8,4	8,4	**8,5**
30 „	12,2	13,9	13,7	13,5	**13,3**
40 „	17,8	19,8	19,0	18,5	**18,8**
50 „	24,3	25,5	24,4	24,2	**24,6**
60 „	30,6	32,0	30,9	30,9	**31,1**
70 „	37,3	39,7	38,1	38,4	**38,4**
80 „	45,2	48,2	46,4	46,5	**46,6**
90 „	54,8	57,8	55,9	56,5	**56,2**
100 „	65,6	70,4	67,8	69,5	**68,3**

En exprimant les acidités en centièmes de l'acide passé dans 100 cm³ de distillat, j'ai obtenu les valeurs exprimées dans la table IV.

Quatrième Tabelau.

	I. H·COOH. $^1/_{18}$ N.	II. H·COOH. $^1/_{35}$ N.	III. H·COOH. $^1/_{40}$ N.	IV. H·COOH. $^1/_{125}$ N.	V. **Moyennes.**
10 cm³	5,8	5,8	6,1	4.8	**5,1**
20 „	12,3	13,0	12,2	12,0	**12,3**
30 „	19,8	19,1	20,1	19,3	**19,6**
40 „	28,2	27,1	28,4	26,5	**27,5**
50 „	36,6	36,9	34,2	34,8	**35,6**
60 „	45,5	46,5	45,5	44,4	**45,5**
70 „	56,4	59,5	56,1	55,0	**56,7**
80 „	68,3	69,9	68,4	66,1	**67,9**
90 „	82,1	83,5	82,4	80,1	**82,0**
100 „	100,0	100,0	100,0	100,0	**100,0**

On voit que les nombres de la table IV sont plus constants que ceux de la table III.

En soumettant maintenant des extraits de la *Formica rufa* à la distillation, j'obtins les valeurs indiquées dans la table V.

Cinquième Tableau. [15])

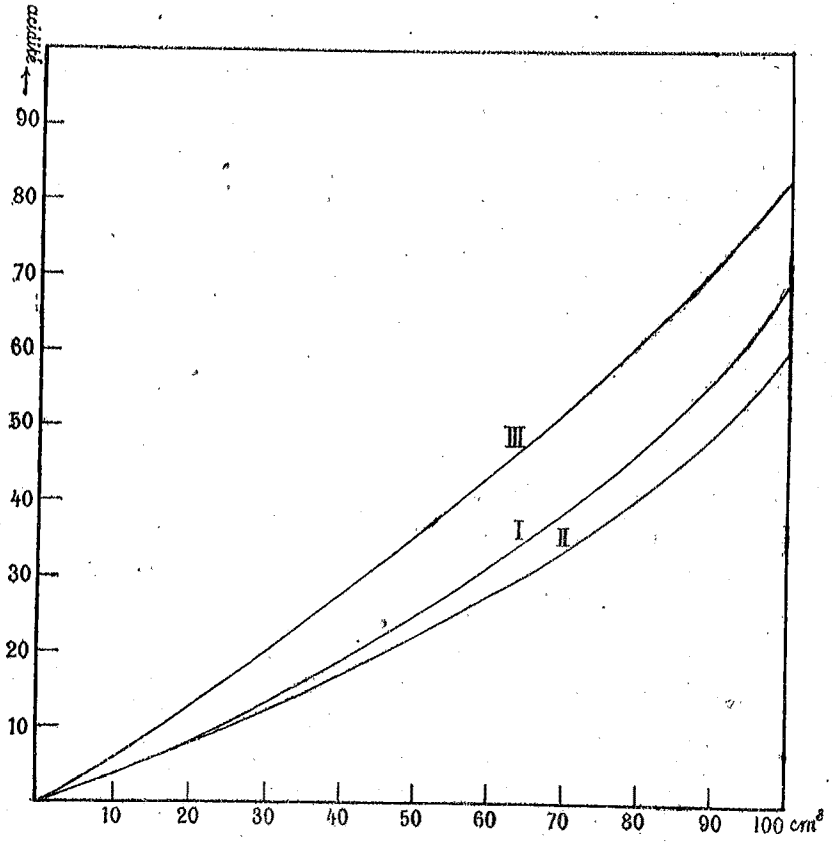
	I. En % de l'acidité totale	II. En % de l'acidité de 100 cm³
10 cm³	4,1	6,9
20 „	8,4	13,9
30 „	12,5	20,9
40 „	17,8	29,7
50 „	20,5	34,1
60 „	27,3	45,6
70 „	33,8	56,3
80 „	40,5	67,7
90 „	48,5	80,4
100 „	59,9	100,0

[15]) Des expériences nouvelles faites au courant de cette année ont donné, après élimination d'une cause d'erreur, des résultats beaucoup plus constants dont les valeurs, à très peu de chose près, concordent parfaitement avec celles de Duclaux. Voir à ce sujet C. R. de l'Académie des Sciences. Paris. 1921.

En comparant ces nombres aux tables III et IV on constate aisément une concordance parfaite, et on peut affirmer que les écarts peuvent être attribués aux fautes d'expérience qui sont inévitables. Les graphiques II et III parlent un langage plus éloquent encore. Les courbes prouvent d'une façon éclatante: 1° *l'identité de l'acide du venin de Formica rufa avec l'acide formique.*

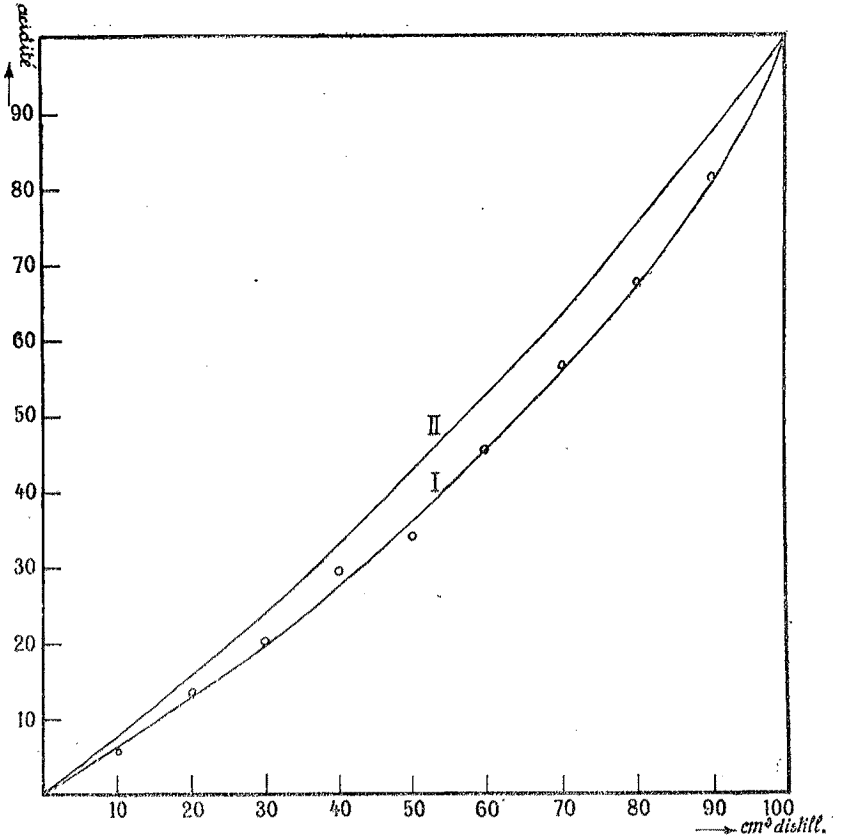
2° la présence unique de cet acide volatil dans le venin.

Conclusion: Les expériences décrites ci-dessus nous permettent d'inférer que le venin de la *Formica rufa contient comme acide volatil libre uniquement de l'acide formique.* Malgré qu'il est fort



Graphique II.

Courbe I = acide formique pur.
„ II = extrait de Formica rufa.
„ III = acide acétique.



Graphique III.

Courbe I = acide formique
„ II = „ acétique

Les petits cercles o indiquent les valeurs obtenues avec l'extrait de Formica rufa.

probable que ce résultat s'applique à toutes les Camponotinae, je me garde bien de faire cette généralisation hâtive. N'étant pas partisan du fameux principe: «Ex uno disce omnes», je préfère attendre le résultat de recherches ultérieures.

Pour finir je tiens à remercier M. Praum, Directeur du Laboratoire Bactériologique, ainsi que M. P. Medinger, de la bienveillante attention qu'ils ont bien voulu montrer pour mes recherches.

(Institut National d'Hygiène du Gr.-D. de Luxembourg.)