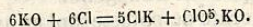


rate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate ou d'hydrate de potasse :



On voit que, dans cette opération, le sixième de la potasse seulement entre dans le chlorate de potasse, et que les 5/6 forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant

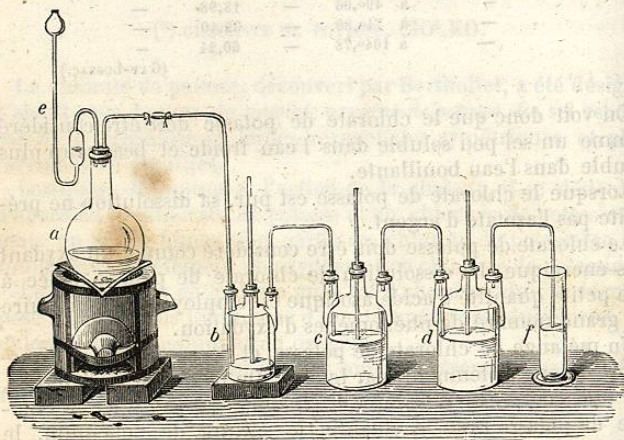


Fig. 94.

longtemps très-élevé. L'appareil employé dans cette préparation est représenté dans la figure 94. *a* est le ballon de verre dans lequel on a introduit le peroxyde de manganèse ; *e*, le tube qui sert à verser l'acide chlorhydrique ; *b*, le flacon laveur ; *c, d, f*, les flacons qui contiennent les dissolutions de potasse.

On fabrique maintenant le chlorate de potasse par un procédé plus économique.

On fait arriver un excès de chlore dans un lait de chaux, et l'on obtient ainsi de l'hypochlorite de chaux en dissolution dans l'eau.

Cette dissolution est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux. Ce dernier sel réa-

git sur le chlorure de potassium, et produit du chlorate de potasse peu soluble, qui cristallise, et du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux mères : $\text{ClO}^5, \text{CaO} + \text{ClK} = \text{ClCa} + \text{ClO}^5, \text{KO}$. Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

On obtient facilement le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de 7,6 parties de carbonate de potasse, et 16,8 parties de chaux hydratée ; il se forme du chlorate de potasse, du carbonate de chaux et du chlorure de calcium ; on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de calcium et le chlorate de potasse : ce dernier sel est purifié par cristallisation (MM. Graham et Liebig).

Usages. — On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre ; mais la poudre faite avec ce sel n'a pu être employée, parce qu'elle était inflammable par le choc ou le frottement, et que sa fabrication présentait de grands dangers. On a d'ailleurs constaté que cette poudre est Brisante.

Nous avons dit qu'un mélange de chlorate de potasse et de soufre s'enflamme, lorsqu'on le met en contact avec l'acide sulfurique monohydraté ; cette propriété a été utilisée dans la fabrication des *briquets oxygénés*. Ces briquets se composent d'une petite bouteille contenant de l'amiante imbibée d'acide sulfurique concentré, et d'allumettes soufrées ordinaires qui portent à leur extrémité une composition formée de 1 partie de soufre et de 3 parties de chlorate de potasse : on introduit en outre dans la pâte un peu de sucre, de la gomme arabique et une petite quantité de cinabre. Dès qu'on touche l'amiante avec l'allumette, la composition fixée à l'extrémité s'enflamme, et la combustion se communique à l'allumette.

Le chlorate de potasse était aussi employé dans la fabrication des allumettes dites *allemandes*, qui ont remplacé les briquets oxygénés.

Les allumettes allemandes sont faites avec des allumettes ordinaires soufrées ; elles portent à leur extrémité un mélange de phosphore, de chlorate de potasse et de gomme : elles sont recouvertes en outre d'un vernis qui préserve le phosphore de l'oxydation.

Ces allumettes prennent feu par le simple frottement contre un corps dur et rugueux.

On a ensuite fabriqué des allumettes qui n'ont pas l'inconvénient d'éclater quand on les frotte et de projeter des éclats enflammés qui sont souvent dangereux. Le chlorate de potasse a été remplacé par un mélange de nitre et d'acide plombique

(oxyde puce de plomb). Ce mélange présente la composition suivante :

Gomme arabique.....	16 parties.
Phosphore.....	9 —
Nitre pur.....	14 —
Acide plombique.....	16 —

On peut, au lieu d'acide plombique, introduire dans le mélange du minium ou du peroxyde de manganèse : la pâte placée à l'extrémité de l'allumette est recouverte d'un vernis d'acide stéarique fondu.

On a proposé depuis quelques années de remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge ou phosphore amorphe dans la fabrication des allumettes chimiques.

Cette modification du phosphore n'étant pas aussi inflammable que le phosphore ordinaire et n'étant pas vénéneuse, les allumettes au phosphore amorphe n'offrent pas les dangers d'incendie ou d'empoisonnement que présentent les allumettes ordinaires.

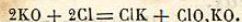
Un des procédés mis en usage pour l'emploi du phosphore amorphe consiste à l'étendre sur du papier après l'avoir mélangé avec de la gélatine et du verre pilé. On frotte sur ce papier une allumette soufrée garnie d'une pâte contenant des corps oxydants ; une parcelle de phosphore rouge s'enflamme et détermine l'inflammation de l'allumette. Mais on peut frotter sur un corps quelconque, soit le phosphore rouge, soit les allumettes, sans produire l'inflammation.

On a aussi remplacé le soufre dans les allumettes chimiques ordinaires, par l'acide stéarique fondu ou autres corps facilement inflammables et brûlant sans odeur désagréable.

HYPOCHLORITE DE POTASSE. ClO, KO.

Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très-peu stable, détruit la plupart des substances organiques, et notamment les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, mais il est alors accompagné de chlorure de potassium ; ce mélange est connu sous le nom d'eau de Javelle :



On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur, en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse, ou en décom-

posant l'hypochlorite de chaux par le sulfate ou le carbonate de potasse.

L'eau de Javelle est employée dans les arts pour détruire les matières colorantes.

SULFATES DE POTASSE.

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs combinaisons dont les mieux connues sont le sulfate de potasse neutre SO^3, KO , et le sulfate acide $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE. SO^3, KO .

Ce sel est anhydre ; il cristallise en prismes à six faces terminés par des pyramides hexaèdres. Ces cristaux sont durs et croquent sous la dent ; ils décrépitent quand on les chauffe, résistent à la température la plus élevée sans se décomposer, et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel croît proportionnellement à la température :

100 parties à 12°,7	dissolvent	10,5	de sulfate de potasse.
— à 49°	—	16,9	—
— à 101°,5	—	26,3	—

(GAY-LUSSAC.)

Le sulfate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool ; il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

(*) Lorsqu'on le fond avec du sulfate de soude et qu'on dissout ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière. Ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate de potasse seul.

Ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu ; il paraît devoir être attribué au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin (M. H. Rose).

(*) Le sulfate de potasse s'unit à un équivalent d'eau dans une circonstance particulière, et forme de petits cristaux prismatiques qui se décomposent par l'action de l'eau bouillante, en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance par l'exposition à l'air d'une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse (Pelouze).

Le sulfate de potasse existe en abondance dans les sels de varech. On le trouve aussi dans les eaux de la mer.

Il est employé en médecine comme laxatif. La fabrication de l'alun et celle du nitre en consomment de grandes quantités.

(*) BISULFATE DE POTASSE. $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$.

Ce sel peut être obtenu anhydre ou hydraté.

Pour obtenir le bisulfate de potasse hydraté $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$, on doit chauffer 2 parties de sulfate neutre de potasse avec une partie d'acide sulfurique monohydraté ; le mélange entre en fusion, et l'on arrête la calcination quand il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau bouillante, le bisulfate de potasse se dépose par le refroidissement sous la forme de prismes incolores.

La saveur du bisulfate de potasse est très-acide ; ce sel rougit fortement la teinture de tournesol ; il entre facilement en fusion sous l'influence de la chaleur, et devient très-liquide : il se dissout dans 2 parties d'eau froide et 1 partie d'eau bouillante. Cette dissolution, traitée par l'alcool, est décomposée en sulfate neutre de potasse, qui se précipite, et en acide sulfurique.

Le bisulfate de potasse se décompose vers 600° en acide sulfurique, acide sulfureux et oxygène, et en sulfate neutre de potasse. Cette propriété du bisulfate de potasse est utilisée dans certaines analyses minérales : on conçoit en effet que certains corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique monohydraté dont l'action ne peut s'exercer au delà de 325° , point d'ébullition de cet acide, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600° .

Le bisulfate de potasse anhydre peut être obtenu en faisant dissoudre le sulfate neutre de potasse dans l'eau et ajoutant à la dissolution 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté. Ce sel anhydre cristallise en aiguilles prismatiques ; lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se transforme peu à peu en bisulfate de potasse hydraté (M. Jacquelin).

Le bisulfate de potasse se combine avec quelques acides hydratés, tels que les acides azotique et phosphorique.

Il s'unit aussi au sulfate neutre de potasse en plusieurs proportions.

CARBONATES DE POTASSE.

L'acide carbonique se combine avec la potasse en trois proportions pour former le carbonate neutre de potasse CO^2, KO ; le sesquicarbonate de potasse $3\text{CO}^2, 2\text{KO}$; le bicarbonate de potasse $2\text{CO}^2, \text{KO}$.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSE. CO^2, KO .

On appelait autrefois ce sel *alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*. Dans le commerce on le nomme ordinairement *potasse*.

Propriétés. — Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique. Il est très-soluble dans l'eau et déliquescence ; l'eau en dissout, à la température ordinaire, un poids égal au sien ; sa réaction est fortement alcaline. Il cristallise difficilement et forme des tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool. Il fond à la température rouge, et n'est pas décomposé par la chaleur seule ; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon, à une température très-élevée, agit sur le carbonate de potasse et met le potassium en liberté ; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation ordinaire du potassium.

La chaux, en présence de l'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse.

Préparation. — Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet ces sels à la calcination, on les décompose en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal.

La potasse du commerce n'est autre que la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant des cendres lessivées n'est pas pur ; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate potassiques.

La quantité de carbonate de potasse réelle contenue dans les potasses du commerce varie suivant les essences de bois qui ont produit les cendres.

La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure, celle du pin (M. Berthier). On peut

dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant beaucoup moins solubles que ce dernier sel, on purifie souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse et laisse la plus grande partie des sels étrangers.

La dissolution, évaporée à sec, donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent, dans le commerce, des noms qui rappellent leur origine.

On connaît les potasses d'*Amérique*, de *Russie*, des *Vosges*, de *Trèves*, etc.

On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° On trouve dans le commerce du bicarbonate de potasse, que l'on peut facilement purifier par cristallisation : en soumettant ce sel à une légère calcination dans un creuset de platine, on le transforme en carbonate neutre de potasse.

2° On peut encore obtenir du carbonate de potasse en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). Le produit ainsi préparé porte le nom de *potasse du tartre*.

Le carbonate neutre de potasse s'obtient aussi en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse. Le produit de la calcination jouit de propriétés différentes suivant les proportions de bitartrate de potasse et de nitre qui ont été employées.

On donne le nom de *flux noir* au produit de la calcination d'un mélange de poids égaux de crème de tartre et d'azotate de potasse. Le flux noir contient toujours un excès de charbon qui n'a pas été brûlé : il est employé dans les essais par voie sèche comme réductif et comme fondant.

Le *flux blanc* s'obtient en calcinant 1 partie de crème de tartre et 2 parties d'azotate de potasse. Il n'agit que comme fondant et non comme réductif, parce qu'il ne contient pas de charbon libre.

Usages. — Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celle du cristal et du cyanoferrure de potassium. Il sert aussi quelquefois à

transformer en azotate de potasse les azotates de chaux et de magnésie contenus dans les matériaux salpêtrés.

(*) BICARBONATE DE POTASSE. $2\text{CO}_2, \text{KO}, \text{HO}$.

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent un équivalent d'eau. Sa réaction est alcaline. Chauffé à 100° , il perd son eau et son acide carbonique, et se transforme en carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air, et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse; il ne se dissout que dans quatre fois son poids d'eau froide.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le transforme d'abord en sesquicarbonate, et ensuite en carbonate neutre. Toutefois cette décomposition s'effectue avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse sans perte considérable, en le laissant se déposer d'une dissolution bouillante.

La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de ce métal entrerait en dissolution et colorerait le sel en jaune.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate : cette propriété permet de distinguer facilement ces deux sels l'un de l'autre.

On prépare le bicarbonate de potasse en soumettant le carbonate neutre de potasse à l'action de l'acide carbonique.

Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

(*) SESQUICARBONATE DE POTASSE. $3\text{CO}_2, 2\text{KO}$.

On prépare ce sel en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre et 131 parties de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur.

Le sesquicarbonate de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois ceux du carbonate neutre et ceux du bicarbonate de potasse.

(*) COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.

Toutes les potasses contiennent une certaine quantité de soude. On doit les regarder comme des mélanges en proportions variables de potasse carbonatée ou hydratée, de sulfate de potasse,

de chlorure de potassium et de carbonate de soude; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui leur donnent une teinte rougeâtre ou bleuâtre.

Le tableau suivant représente la composition des potasses du commerce :

	POTASSE				
	de Toscane.	de Russie.	d'Amérique.	perlasse.	des Vosges.
Sulfate de potasse.....	13,47	14,11	15,32	14,38	33,84
Chlorure de potassium.	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16
Carbonate de potasse...	74,10	69,61	68,07	71,38	38,63
Carbonate de soude...	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17
Résidu insoluble.....	0,65	1,21	3,35	0,44	2,68
Humidité.....	7,28	8,82	indéterm.	4,56	7,34
Acide phosphor., chaux, silice, etc., perte....	0,54	1,07	indéterm.	3,29	4,20
	100,00	100,00	"	100,00	100,00

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude que l'on introduit souvent frauduleusement dans les potasses du commerce, ou qui s'y trouve naturellement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième d'un sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de la potasse à essayer, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'une dissolution d'antimoniate de potasse grenu, préparé avec les précautions qui seront indiquées en traitant de l'antimoine. Pour peu que la potasse contienne de la soude, il se forme par l'agitation un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouvait dans la potasse essayée (Fremy).

(*) ALCALIMÉTRIE.

On donne le nom d'*alcalimétrie* aux opérations analytiques qui

ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenue dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul sel important à doser dans la potasse ou la soude du commerce, est l'alcali libre ou carbonaté; les autres substances ont ordinairement peu de valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques.

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donné une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate, de chlorure et de sulfate de potasse ou de soude, si l'on introduit dans ce mélange un acide étendu, l'acide sulfurique, par exemple, cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté: tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate neutre de la formule SO^3,MO , la liqueur possède une réaction alcaline; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux papiers réactifs; mais pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre SO^3,MO , la liqueur rougit le papier bleu de tournesol: ce caractère indique la fin de l'opération.

Supposons qu'une potasse du commerce, qui est en général impure, soit au contraire parfaitement pure et représente un équivalent de carbonate de potasse CO^2,KO ; il faudra évidemment un équivalent d'acide sulfurique SO^3,HO pour décomposer ce sel. On aura $CO^2,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + CO^2 + HO$.

Si la potasse que l'on analyse, au lieu d'être un carbonate impur, était de la potasse absolument pure KO , l'expérience prouve que pour neutraliser 4^{gr},807 de cette potasse il faudrait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO . La potasse et l'acide sulfurique se trouveraient alors dans le rapport d'équivalents égaux, et leurs propriétés alcalines et acides disparaîtraient complètement.

Que l'on prenne 4^{gr},807 d'une potasse contenant de l'eau, de l'acide carbonique, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse (tel est le cas de la potasse du commerce), il est évident que si, pour la neutraliser, au lieu de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on n'emploie que 2^{gr},5 d'acide, c'est que cette potasse contient 50 pour 100 de potasse pure KO , et 50 pour 100 de corps étrangers. Si 1 gramme d'acide suffit à la neutralisation de 4^{gr},807 d'une autre potasse, c'est que cette potasse contient 20 pour 100 d'alcali réel et 80 centièmes de matières étrangères.

On voit que dans les essais alcalimétriques on apprécie la quantité de carbonate alcalin contenue dans un mélange salin en déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il faut employer pour opérer la transformation du carbonate alcalin en sulfate neutre.

Richter déterminait, au moyen de la balance, la quantité d'acide sulfurique à employer pour opérer la saturation ; mais l'opération était longue et présentait toutes les difficultés d'une analyse ordinaire.

Vauquelin appréciait la richesse d'une potasse en la neutralisant par de l'acide azotique d'une densité connue : la force de cet acide azotique était établie en déterminant, par une expérience préalable, la quantité qu'il était nécessaire d'employer pour saturer un certain poids de potasse à l'alcool.

Descroizilles introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant aux pesées les mesures de volumes ; il proposa le premier de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il faut employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Enfin Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements aux analyses alcalimétriques et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous empruntons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

Au lieu de peser $4^{\text{sr}},807$ de la potasse à essayer, on en pèse $48^{\text{sr}},07$, c'est-à-dire dix fois plus ; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, c'est-à-dire $4^{\text{sr}},807$, qu'on transporte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire ainsi dix analyses avec un seul échantillon : au lieu d'employer, pour la saturation, de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu ; l'acide dont Descroizilles a proposé le premier l'emploi, et qui a été conservé par Gay-Lussac, est préparé avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO_3, HO dissous dans une quantité d'eau telle que le mélange occupe à la température de $+15^{\circ}$ un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, de manière à compléter le volume d'un litre. Cet acide contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes. Cent divisions de cette burette contiennent donc 50 centimètres cubes d'acide normal représentant 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de $4^{\text{sr}},807$, qui exigerait pour sa neutralisation 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure, et qu'une autre potasse qui exigerait 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 pour 100 de son poids de potasse réelle. Ces divisions ou degrés de la burette alcalimétrique expriment donc le *titre pondéral* de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse essayée contient par quintal métrique 60 kilogrammes de potasse pure.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le degré alcalimétrique d'un alcali.

Le *degré alcalimétrique de Descroizilles* n'a pas la même valeur que le degré centésimal : dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur $4^{\text{sr}},807$ de potasse, on opérerait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre de divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali marque 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de la potasse essayée contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

Détermination du titre pondéral d'une potasse.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer ; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse $48^{\text{sr}},07$. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à pied qui contient un demi-litre jusqu'à un trait marqué à la partie supérieure ; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec une baguette de verre. Lorsque la dissolution est faite, cette baguette est lavée avec soin, et l'on complète le demi-litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen d'une pipette qui contient 50 centimètres cubes. On vide la pipette dans un vase de forme cylindrique qu'on place sur une

feuille de papier blanc, afin d'apprécier aisément les changements de couleur que doit éprouver la dissolution alcaline, qu'on a eu soin de colorer légèrement en bleu avec du tournesol.

Après cette opération préliminaire, on remplit une burette graduée jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase, auquel on imprime un mouvement giratoire.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé et produit du bicarbonate de potasse. Mais lorsque la moitié de la saturation est dépassée, qu'elle est arrivée aux 11/20 environ, l'acide carbonique commence à se dégager et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* due à l'acide carbonique. On continue alors à verser l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur ; on l'essaie de temps en temps, en y plongeant une baguette de verre et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge *d'une manière permanente*, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique et qu'il reste encore du carbonate à décomposer ; mais lorsque la liqueur prend subitement la teinte *pelure d'oignon* et que le trait rouge fait sur le papier devient *persistant*, l'opération peut être considérée comme terminée.

On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées à la saturation : s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contenait les 55 centièmes de son poids d'*alcali réel*.

Ordinairement, on ne se contente pas d'un seul essai ; on en fait deux ou trois : le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne à 4 ou 5 millièmes près le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très-exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complètement décomposé, on est obligé d'ajouter un petit excès d'acide sulfurique, afin de donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon ; le titre obtenu est donc toujours trop fort : pour le rendre exact, il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que, la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur

qui produise sur le papier de tournesol des traits rouges persistants ; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour représenter une division de la burette, et on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque demi-centimètre cube, ou chaque grande division de la burette, représente 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher deux dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être 55, sera $55 - 0,2 = 54,8$.

La potasse contiendra donc 54,8 pour 100 de son poids d'alcali réel, ou 548 kilogrammes par 1000 kilogrammes.

Détermination du titre pondéral d'une soude.

Le carbonate de soude du commerce n'a de valeur que par la soude qu'il contient à l'état de carbonate ou à l'état caustique. On en détermine le titre par une méthode entièrement semblable à celle qui a été décrite pour la potasse ; seulement, comme l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse, il faut moins de soude pour saturer la même quantité d'acide, et au lieu d'employer 4^{gr},807, on n'opère que sur 3^{gr},185 de la soude à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 5 grammes d'acide sulfurique concentré ou 100 demi-centimètres cubes d'acide sulfurique normal (100 divisions de la burette alcalimétrique de Gay-Lussac).

Pour faire l'analyse d'une soude du commerce, on dissout 31^{gr},85 de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que cette dissolution occupe 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec la pipette, et l'on opère la saturation en suivant les précautions indiquées précédemment. S'il faut pour la neutralisation 40 divisions de la burette, c'est que la soude essayée contient les 40 centièmes de son poids de soude pure NaO.

La soude du commerce contient quelquefois des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, prennent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans ce cas, il est indispensable de transformer en sulfates les sels précédents en

calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse (Gay-Lussac et Welter).

La soude du commerce contient assez souvent de la *soude caustique*; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte, en décomposant la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de baryum. Le carbonate alcalin produit du carbonate de baryte, tandis que la soude libre, réagissant sur le chlorure de baryum, met en liberté une quantité de baryte proportionnelle à la quantité de soude existant dans le carbonate.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de baryte produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs, réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de baryte obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre contenue dans le carbonate de soude essayé (M. Barreswil).

(*) SILICATES DE POTASSE.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond une partie de silice avec quatre parties d'hydrate de potasse et que l'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une liqueur qui donne par l'évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse.

Les anciens chimistes donnaient le nom de *liqueur des cailloux* aux dissolutions de silice dans la potasse.

Les silicates de potasse étant difficiles à obtenir purs, leur composition n'a pas été jusqu'à présent déterminée exactement. Le sel produit en faisant fondre de la silice avec du carbonate de potasse paraît avoir pour formule $\text{SiO}_3, 3\text{KO}$.

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble*.

Les corps organiques qu'on a trempés dans une dissolution de verre soluble et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flamme.

On peut donc employer le verre soluble pour préserver de l'incendie le bois qui entre dans les constructions (M. Fuchs).

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé, et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient présente un aspect vitreux : elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès; elle se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante; sa dissolution est fortement alcaline.

Le silicate de potasse possède une tendance remarquable à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

On s'en sert aussi pour les peintures siliceuses et le durcissement des pierres calcaires (procédés Kuhlmann).

SODIUM (Na=287,17).

Le sodium présente une grande analogie avec le potassium. Ce corps a été isolé par Davy en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Thenard et Gay-Lussac démontrèrent qu'on peut obtenir le sodium par l'action du fer sur la soude, sous l'influence d'une température élevée.

On prépare actuellement le sodium par le procédé de M. Brunner, en décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium (fig. 95).

D'importants perfectionnements ont été apportés récemment à la préparation du sodium et permettent d'obtenir facilement ce métal par grandes quantités. Dans le procédé de M. Brunner, le charbon tend à surnager le carbonate de soude fondu, de sorte que la décomposition de ce sel ne s'opérant qu'à la surface du bain est nécessairement très-lente. Mais si l'on ajoute au mélange une certaine quantité de craie (carbonate de chaux), le charbon reste intimement mélangé au carbonate de soude; la réduction de ce sel s'opère beaucoup plus vite et à une température moins élevée. La proportion de craie doit être à peu près le dixième du poids total du mélange.

Propriétés. — Le sodium est d'un blanc d'argent, d'un éclat métallique, quand il est récemment coupé; mais il se ternit presque immédiatement au contact de l'air. Sa densité est 0,972. Il entre en fusion à 90°, et se volatilise à une température rouge.

Le sodium est moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un vigoureux dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par l'action de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi forte que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau visqueuse en y dissolvant de la gomme, afin de ralentir les mouvements du métal, ou que l'on jette le so-