

stituent une boîte plate présentant un petit orifice qui suffit pour le dégagement des gaz.

On commence par chauffer fortement la cornue de fer et on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. A la fin de l'opération on plonge le récipient dans une boîte de fer remplie d'huile de naphte : le métal est ensuite fondu dans ce liquide.

En opérant de cette manière avec un récipient très-petit on soustrait le potassium à l'action de l'oxyde de carbone qui l'attaque au rouge et on retire beaucoup plus de métal qu'avec les récipients autrefois employés (MM. Donny et Mareska).

Ce procédé réussit bien quand on emploie comme carbonate de potasse le produit de la calcination du tartre brut, lequel contient du tartrate de chaux; mais il donne de mauvais résultats si l'on part du bitartrate de potasse pur. La présence du carbonate de chaux est en effet nécessaire pour empêcher le charbon de se séparer et de venir surnager le carbonate de potasse en fusion. Aussi M. H. Sainte-Claire Deville conseille-t-il d'employer pour cette préparation un mélange de carbonate de potasse, de carbonate de chaux et de charbon.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient toujours du charbon. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un linge sous l'huile de naphte chauffée; puis on le distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut terreux; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Cette opération dure environ trois heures et donne 30 à 40 grammes de potassium; elle est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur.

#### COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en deux proportions, et forme deux oxydes qui ont pour formules :  $KO$  —  $KO^3$ .

Le peroxyde de potassium est sans intérêt; il n'en est pas de même de l'oxyde  $KO$ , qui à l'état d'hydrate, constitue la potasse laquelle est une des bases les plus importantes.

**Protoxyde de potassium. — Potasse.  $KO$ .**

Équivalent = 47,11.

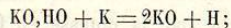
La potasse ou protoxyde de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient :

1° En combinant directement un équivalent de potassium, 39,11, avec 8 d'oxygène;

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec

1 équivalent de potassium; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :



3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxyde de potassium, ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

Ce corps a une grande affinité pour l'eau; il absorbe l'humidité de l'air en dégageant beaucoup de chaleur; il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

**Hydrate de potasse.  $KO,HO$ .**

Équiv. = 56,11.

**Propriétés.** — La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse caustique*, est blanche, caustique, très-alkaline, onctueuse au toucher; elle attaque la peau et la plupart des substances animales en développant une odeur particulière qui est celle de la *lessive*. Elle est employée sous le nom de pierre à cautère, à ronger les chairs.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence. En même temps il absorbe l'acide carbonique de l'air et se transforme peu à peu en carbonate de potasse.

Il se combine avec l'eau en produisant un dégagement de chaleur; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule  $KO,5HO$  et qui peut cristalliser facilement.

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur en se dissolvant dans l'eau; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige.

Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de potasse monohydratée  $KO, HO$ .

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient jusqu'à 50 pour 100 de son poids d'eau: pour déterminer la proportion d'eau que renferme cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent; l'excès d'eau se dégage, et la perte de poids indique approximativement la quantité d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la

porcelaine; aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelaine; cette opération doit être faite dans des capsules d'argent.

L'oxygène est absorbé par la potasse en fusion, et produit du peroxyde de potassium, qui contient toujours un excès de potasse.

On retire la potasse du carbonate de potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui décompose le carbonate de potasse, à cause de l'insolubilité du carbonate de chaux (Loi de Berthollet). Il se forme donc du carbonate de chaux et il reste de la potasse libre. On fait dissoudre ordinairement une partie de carbonate de potasse dans 10 à 12 parties d'eau, on introduit cette dissolution dans un vase de fer, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux; le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son propre poids de chaux.

On doit ajouter la chaux avec assez de lenteur pour ne pas arrêter l'ébullition, qui facilite le dépôt du carbonate de chaux. De plus, on remplace l'eau, au fur et à mesure qu'elle s'évapore, pour maintenir toujours la dissolution suffisamment étendue.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complètement décomposé, on prend avec une pipette une certaine quantité de la liqueur qu'on laisse reposer; on ajoute de l'acide azotique à la liqueur décantée; elle ne doit plus faire effervescence lorsque tout le carbonate de potasse a été décomposé, et surtout elle ne doit plus précipiter l'eau de chaux.

La quantité d'eau à employer dans la préparation de la potasse doit être déterminée avec soin. Les meilleures proportions sont 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate de potasse. Si l'on n'employait que 4 parties d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse; dans des liqueurs concentrées, c'est la potasse, au contraire, qui décompose le carbonate de chaux (Liebig).

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante lorsqu'elle est claire, et on l'évapore dans une bassine de fonte ou mieux d'argent. Lorsque l'hydrate de potasse est en fusion, on le coule sur une plaque de fonte, où il se solidifie. La masse, concassée de suite, doit être renfermée dans des flacons bien secs que l'on bouche hermétiquement.

Si le carbonate de potasse employé dans cette préparation est pur, la potasse que l'on en retire est également pure; du moins, elle ne peut contenir qu'une très-petite quantité de carbonate de potasse produite pendant l'évaporation, aux dépens de l'acide carbonique de l'air. Mais si l'on a employé du carbonate de potasse du commerce, la potasse contient toujours des chlorures, des sulfates, des carbonates: on la nomme *potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on a recours à l'alcool, qui ne dissout que la potasse hydratée sans dissoudre les sels étrangers.

On prépare la potasse pure en évaporant la potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on y ajoute une quantité d'alcool à 33° qui représente environ 1/3 du poids primitif de la potasse: on remue le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes et on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri.

La liqueur, abandonnée au repos, se divise en trois couches: la couche inférieure est formée de sulfate de potasse et de chaux anhydres; au-dessus se trouve une dissolution aqueuse de sulfate, de carbonate et de chlorure potassiques; la couche supérieure est une dissolution alcoolique de potasse. On décante cette dernière dissolution, on la soumet à la distillation pour retirer les deux tiers environ de l'alcool qu'elle contient, et on l'évapore ensuite rapidement dans une capsule d'argent.

La potasse ainsi préparée se nomme *potasse à l'alcool*; elle est presque pure et ne contient ordinairement que des traces de chlorure.

**Usages de la potasse.** — La potasse hydratée est un réactif précieux; elle sert à la préparation d'un grand nombre d'oxydes. Elle est employée pour attaquer par voie sèche les silicates et les rendre solubles dans les acides. On l'emploie dans la fabrication des savons, etc.

#### Caractères distinctifs des sels de potasse.

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une grande quantité d'eau; aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liqueurs concentrées.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants:

*Acide tartrique.* — Précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse (crème de tartre), si l'acide tartrique est employé en excès et en dissolution concentrée.

*Acides chlorique et perchlorique.* — Précipité blanc cristallin.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc gélatineux.

*Acide picrique.* — Précipité jaune cristallin.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité blanc formé de petits cristaux octaédriques d'alun.

*Bichlorure de platine.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

*Au chalumeau,* les sels de potasse, et principalement le chlorure, l'azotate, le carbonate, colorent la flamme en violet très-pale.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les disso-

lutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

**Chlorure de potassium.** KCl.

Équiv. = 74,61.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes incolores et transparents qui sont toujours anhydres. Exposé à la température de rouge, il entre en fusion et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente proportionnellement à la température : 100 parties d'eau à la température de 0° dissolvent 19,2 de chlorure de potassium. La même quantité d'eau à la température de 100°,6 en dissout 59,3.

Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable.

On peut en faire un mélange réfrigérant. En effet, 50 gr. de ce sel placés dans un vase en verre avec 200 gr. d'eau, produisent un abaissement de température de 11°,5 ; et comme le chlorure de sodium ne donne dans les mêmes conditions qu'un abaissement de 1°,9, cette différence permet, à l'aide d'un thermomètre, de déterminer d'une manière suffisamment exacte la proportion dans laquelle ces deux sels sont mélangés (Gay-Lussac).

**Préparation. — État naturel.** — On extrait depuis quelques années de grandes quantités de chlorure de potassium d'un minéral (la carnallite) qui constitue de puissants gisements près de Strassfurt, en Prusse. Ce minéral est formé principalement de chlorures de potassium, de sodium, de magnésium et de sulfate de magnésium. On dissout le produit, puis on fait cristalliser ; le chlorure de potassium se dépose, entraînant avec lui un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. Ce dernier sel est enlevé par des lavages à l'eau froide.

En France, on obtient du chlorure de potassium dans plusieurs opérations industrielles, notamment dans le traitement des vinasses de betteraves, des cendres de varechs et des eaux-mères des marais salants.

Les *vinasses* sont des liquides qui restent comme résidus de la distillation des mélasses de betteraves soumises à la fermentation. Ces vinasses sont évaporées, puis calcinées dans des fours, afin de transformer en carbonates les sels de soude et de potasse à acides organiques, et de brûler les autres composés organiques qu'elles renferment. On obtient ainsi un mélange de chlorure de potassium, de carbonates de soude et de potasse et de sulfate de potasse ; ce mélange dissous dans l'eau et concentré jusqu'à 42° Baumé dépose par le refroidissement d'abord du sulfate de potasse,

que l'on sépare, puis du chlorure de potassium. Les eaux-mères concentrées jusqu'à 50° donneront ensuite des cristaux de carbonate double de soude et de potasse ; enfin le résidu est du carbonate de potasse.

Le produit de l'incinération des varechs, que l'on connaît sous le nom de *soude de varechs*, est principalement formé de chlorures de sodium et de potassium et de sulfate de potasse. Ce produit, traité par une petite quantité d'eau, abandonne les chlorures ainsi qu'une petite proportion de bromure et d'iodure qu'il renferme ; le sulfate de potasse, moins soluble, reste comme résidu, avec les composés insolubles. La solution ainsi obtenue est soumise à l'ébullition dans une chaudière et concentrée : le chlorure de sodium, qui n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose pendant cette concentration, et il est recueilli au fur et à mesure. Lorsque le chlorure de sodium a été ainsi séparé, on laisse refroidir la solution, qui laisse cristalliser alors le chlorure de potassium. Quant aux eaux-mères, ce sont elles qui servent à l'extraction du brome et de l'iode. (Voy. 1<sup>re</sup> partie, p. 160.)

On retire encore du chlorure de potassium des eaux-mères des marais salants. Ces eaux-mères, qui renferment du sulfate de magnésium et des chlorures de sodium et de potassium, étaient autrefois lorsqu'elles commençaient à déposer du sulfate de magnésium ; aujourd'hui, on peut les utiliser en les soumettant à un mode de traitement indiqué par M. Balard. Le sulfate de soude étant peu soluble à basse température, lorsqu'on soumet les eaux à un froid de — 18°, il s'établit entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésium une double décomposition qui donne naissance à du chlorure de magnésium et à du sulfate de soude, qui se précipite. Quand on a recueilli ce dernier sel, on amène les eaux-mères dans des chaudières, où elles sont concentrées à la température de l'ébullition ; pendant cette concentration, le chlorure de sodium se dépose. Le chlorure une fois séparé, on laisse refroidir la solution qui abandonne des cristaux de chlorure double de potassium et de magnésium, lesquels, traités par la moitié de leur poids d'eau froide, laissent du chlorure de potassium sensiblement pur.

**Usages.** — Le chlorure de potassium a une grande importance aujourd'hui, car c'est à son aide que l'on prépare industriellement l'azotate de potasse au moyen des azotates de soude, de chaux et de magnésium que nous fournit la nature, ainsi que le chlorate de potasse. On peut encore, au moyen du chlorure de potassium, obtenir le sulfate de potasse et le carbonate de potasse, par des procédés calqués sur ceux qui servent à préparer le sulfate de soude et le carbonate de soude avec le sel marin.

Bromure de potassium. BrK.

Équivalent = 119, 41.

Le bromure de potassium est incolore, très-soluble dans l'eau, mais plus soluble à chaud qu'à froid; il cristallise, comme le chlorure de potassium, en cubes anhydres. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe, et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

En se dissolvant dans l'eau, il produit aussi un abaissement sensible de température.

On prépare le bromure de potassium en dissolvant le brome dans la potasse. Il se forme du bromure et du bromate de potasse : la liqueur est évaporée à sec, et le résidu calciné jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'oxygène : cette calcination transforme le bromate en bromure.

Iodure de potassium. IK.

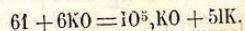
Équivalent = 166,41.

Ce corps cristallise en cubes incolores; sa saveur est salée et âcre.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en laissant déposer de l'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce métalloïde de colorer l'amidon en bleu foncé, ou le sulfure de carbone en rose ou en violet. Un excès de chlore, en présence de l'eau, fait disparaître le dépôt d'iode, l'eau est décomposée, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

L'iodure de potassium est très-soluble dans l'eau : 100<sup>gr</sup> d'eau à 18° en dissolvent 143<sup>gr</sup>, avec abaissement de température. L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

**Préparation.** — L'iodure de potassium existe dans les varechs. Il se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme ainsi un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse.



La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate; on reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 90° centésimaux, qui dissout l'iodure; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

**Usages.** — L'iodure de potassium, appelé autrefois *hydr iodate de potasse*, est employé en médecine, particulièrement dans le traitement du goitre et des maladies scrofuleuses. Il sert aussi en photographie.

Cyanure de potassium. CyK.

Équivalent = 65,41.

Le cyanure de potassium est une des substances es plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes, comme le chlorure de potassium avec lequel il est isomorphe; ses cristaux sont toujours anhydres.

Le cyanure de potassium répand à l'air une légère odeur prussique, due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il supporte une température rouge sans se décomposer, et peut éprouver la fusion ignée. Cependant, sous l'influence d'une chaleur blanche longtemps soutenue, le cyanure de potassium laisse dégager de l'azote et se décompose. Le résidu de cette calcination paraît être un carbure de potassium; il produit en effet avec l'eau un dégagement d'hydrogène et de la potasse caustique.

Le cyanure de potassium possède une réaction fortement alcaline. Il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool anhydre : aussi ce dernier liquide précipite-t-il le cyanure de potassium d'une dissolution aqueuse concentrée. L'alcool à 78 centièmes en dissout une petite quantité, et sa faculté dissolvante augmente à mesure qu'on l'étend d'eau.

La dissolution aqueuse de cyanure de potassium, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, se décompose peu à peu, laisse dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par se convertir complètement en carbonate de potasse  $KCy + HO + CO^2 = CyH + CO^2, KO$ . Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniacque et en formiate de potasse :  $KC^2Az + 4HO = AzH^3 + C^2HO^3, KO$  (Pelouze).

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxydants, se transforme en cyanate de potasse,  $KCy + 2PbO = CyO, KO + 2Pb$ .

Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques; c'est un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie.

Le cyanure de potassium peut dissoudre la plupart des oxydes et des cyanures métalliques en formant des cyanures doubles. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par voie électrochimique.

Le cyanure de potassium est quelquefois employé en médecine, au lieu d'acide cyanhydrique. Ses propriétés toxiques en font un

médicament très-actif, qu'on doit toujours employer avec prudence.

**Préparation.** — Le cyanure de potassium s'obtient en calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium. La réaction peut être représentée ainsi :  $K^2Cy^2Fe = 2CyK + FeC^2 + Az$ . Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse de carbure de fer  $FeC^2$  produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond du creuset, où on le trouve, après le refroidissement, sous la forme d'une masse blanche cristallisée. Lorsque le cyanure de potassium est mélangé au carbure de fer, on traite la masse par l'eau, qui dissout le cyanure alcalin, et laisse le carbure de fer insoluble; la liqueur est alors évaporée à sec.

On a proposé, pour éviter de perdre le cyanogène uni au fer dans le cyanoferrure de potassium, de calciner ce composé avec du carbonate de potasse. On peut fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 parties de cyanoferrure de potassium, 3 parties de tartre grillé et 1 partie de charbon. La matière, refroidie et traitée par l'eau, cède à ce liquide une quantité considérable de cyanure de potassium. L'addition du charbon a pour but d'empêcher la formation du cyanate de potasse.

On obtient encore le cyanure de potassium en calcinant avec du carbonate de potasse des matières organiques azotées, telles que des déchets de cuirs.

Enfin, on le prépare à Newcastle, en faisant passer l'azote de l'air sur du charbon de bois imprégné de potasse et chauffé au rouge.

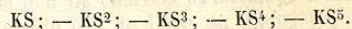
#### Sulfocyanure de potassium. $KS, CyS$ .

Ce sel cristallise en prismes anhydres, déliquescents, qui se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température. C'est un réactif précieux pour reconnaître des traces d'un sel de sesquioxyde de fer, avec lequel il donne une belle coloration rouge.

On l'obtient en chauffant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium avec 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre jusqu'à fusion pâteuse; on mélange intimement avec une tige de fer et on laisse refroidir. On traite par l'alcool bouillant la masse concassée, on filtre et on évapore.

#### Sulfures de potassium.

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :



Le protosulfure  $KS$  en dissolution est incolore, sa saveur est

alcaline. Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène et se colore en jaune par suite de la formation de potasse et de sulfures plus sulfurés. Elle joue le rôle de sulfobase, et dissout les sulfures acides, comme les sulfures d'or, d'étain ou d'antimoine, en formant des sulfosels solubles et cristallisables.

Il se combine avec l'acide sulfurique, et donne un sulphydrate de sulfure de potassium,  $HS, KS$  : les caractères généraux des sulfures et des sulhydrates de sulfures et leurs modes de préparation, qui ont été donnés précédemment, sont applicables aux combinaisons du soufre et du potassium, et nous dispensent de décrire en particulier ces différents composés. Le monosulfure de potassium  $KS$  et le sulphydrate de sulfure  $HS, KS$  sont employés comme réactifs.

Un équivalent de protosulfure de potassium, chauffé avec 1, 2, 3, ou 4 équivalents de soufre, donne les différents sulfures de potassium.

Le pentasulfure de potassium  $KS^5$  peut être obtenu en chauffant au rouge sombre du monosulfure de potassium avec un excès de soufre.

Ce sulfure est solide; sa couleur est brune; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en hyposulfite en donnant un dépôt de soufre. C'est ce polysulfure qui entre dans la composition du *foie de soufre* employé en médecine, pour préparer les bains de Baréges artificiels.

#### Pyrophore de Gay-Lussac.

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une substance noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme *pyrophore de Gay-Lussac*.

Pour le préparer, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate neutre de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès à laquelle on adapte un tube recourbé ayant une branche verticale longue de plus de 80 centimètres; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand ces gaz cessent de se dégager, malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube et s'y maintient stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon bien sec en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liège fermant hermétiquement.