

Bisulfate de potasse. $2\text{SO}^3, \text{KO}, \text{HO}$.

Équiv. — 136, 11.

Le bisulfate de potasse cristallise en fines aiguilles; il est fusible à 200° et décomposable au rouge en acide sulfurique anhydre et en sulfate neutre de potasse.

Le bisulfate de potasse forme le résidu de la préparation de l'acide azotique par le nitre. On peut l'obtenir en traitant par un excès d'acide sulfurique le sulfate neutre de potasse.

La propriété du bisulfate de potasse de se décomposer au rouge en acide sulfurique et sulfate neutre 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° .

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 $3\text{CO}^2, 2\text{KO}$, et le bicarbonate de potasse $2\text{CO}^2, \text{KO}$.

Carbonate neutre de potasse. CO^2, KO .

Équiv. = 69, 11.

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 déliquescant; 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 industrielle. — 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 chlorure, le sulfate et le silicate potassiques.

La partie insoluble de ces cendres est principalement formée de carbonate de chaux avec un peu de phosphate de chaux et de silice.

Toutes les plantes ne laissent pas la même quantité de cendres; les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses. De plus, les différentes parties d'une même plante n'en fournissent pas la même proportion : dans les arbres, l'écorce en donne plus que les feuilles, celles-ci plus que les branches, et les branches plus que le tronc.

La quantité de carbonate de potasse réel 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 (Berthier). On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *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.

Pour purifier les potasses du commerce, on les traite par leur poids d'eau froide; le carbonate de potasse se dissout presque seul, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium étant très-peu solubles dans une dissolution de carbonate de potasse. La liqueur décantée et évaporée constitue la potasse raffinée ou le carbonate de potasse du commerce.

Tout le carbonate de potasse que consomme l'industrie ne provient plus aujourd'hui seulement du lessivage des cendres des végétaux. On en extrait une grande quantité des salins de betteraves, comme nous l'avons dit déjà en parlant du chlorure de potassium. On en prépare encore à l'aide du sulfate de potasse par un procédé calqué sur celui que nous indiquerons pour le carbonate de soude. Enfin, depuis quelques années, M. Maumené obtient du carbonate de potasse très-pur par le lavage à froid des laines en suint.

Préparation du carbonate de potasse pur. — 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*.

La manière la plus sûre d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à décomposer, par la chaleur, l'oxalate de potasse.

On obtient encore du carbonate de potasse en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse $C^8H^{10}O^{10}, KO, HO + 2 (AzO^5, KO) = 3(CO^2KO) + 5CO^2 + 5HO + Az$. 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 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.

Ces produits ne renferment pas seulement du carbonate de potasse : le flux noir contient du cyanure de potassium, produit par la combinaison du carbone et de l'azote en présence de l'alcali ; quant au flux blanc, il renferme souvent un peu d'azotite de potasse.

Usages. — Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celle du cristal, du verre de Bohême, du cyanoferrure de potassium et des silicates. 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. $2CO^2, KO, HO$.

Équiv. = 100,11.

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 dégage de l'acide carbonique. 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.

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. $3CO^2, 2KO$.

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.

ESSAIS DES POTASSES DU COMMERCE.

Alcalimétrie.

On donne le nom d'*alcalimétrie* aux opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali carbonaté ou libre contenu 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 produit important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté ; les autres substances ont 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 donnée 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^2, 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 satura-

tion, 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. On déduit facilement du volume de liqueur acide employé le *titre pondéral* d'une potasse, c'est-à-dire le nombre de centièmes de potasse pure qu'elle contient.

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 , ou 49 grammes, pour décomposer un équivalent de ce sel, contenant $47^{\text{gr}}, 41$ ou un équivalent d'oxyde de potassium pur. On aura $\text{CO}^2, \text{KO} + \text{SO}^3, \text{HO} = \text{SO}^3, \text{KO} + \text{CO}^2 + \text{HO}$.

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 emprunterons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

On pèse $47^{\text{gr}}, 41$ de la potasse à essayer; 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, contenant par conséquent $4^{\text{gr}}, 711$ de potasse 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 est préparé avec $4^{\text{gr}}, 9$ 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 98 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, de manière à compléter le volume d'un litre.

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* (fig. 48).

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 $4^{\text{gr}}, 9$ d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de $4^{\text{gr}}, 711$ qui exigerait pour sa neutralisation les 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure, et qu'une autre potasse qui



Fig. 15.

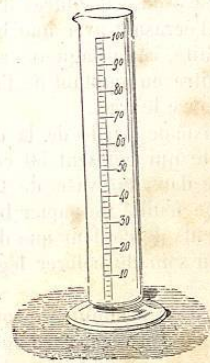


Fig. 16.



Fig. 17.

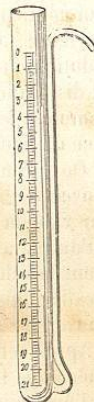


Fig. 18.

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.

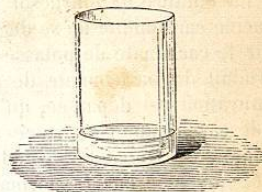


Fig. 19.

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 $4^{\text{gr}}, 711$ de potasse, on opérait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre de divisions d'acide sulfurique dilué, contenant 100 grammes d'acide monohydraté par litre, 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 47^{gr},11. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à pied (*fig. 16*) 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 (*fig. 17*). On vide la pipette dans un vase de forme cylindrique (*fig. 19*) 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 (*fig. 18*) 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 au 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'essaye 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 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.

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 silicate de potasse.

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 et les tissus inflammables (M. Fuchs).

En effet, les matières qui sont revêtues de cet enduit éprouvent une véritable distillation, mais ne peuvent brûler avec flamme, ce qui empêche le feu développé sur un point de se propager au delà.

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.

M. Kuhlmann a proposé d'employer le silicate de potasse en dissolution pour durcir les pierres tendres, facilement altérables. Dans ces conditions, il se forme lentement à la surface de la pierre une couche très-dure de silicate de chaux. Ce mode de conservation a été appliqué aux bâtiments du nouveau Louvre.

SODIUM. Na.

Équiv. — 23.

État naturel. — Le sodium est abondamment répandu dans la nature, à l'état de chlorure de sodium, principalement dans les eaux de la mer.

Propriétés. — Le sodium est mou et malléable comme la cire à la température ordinaire, dur et cassant au-dessous de 0°; il a l'éclat et la couleur de l'argent, au moment où il vient d'être coupé; mais il se ternit presque immédiatement au contact de l'air humide. Sa densité est 0,970. Il entre en fusion à 95°,6 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 vif 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 le mouvement du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, il y a moins de perte de chaleur, le métal devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène, qui brûle alors avec une flamme jaune due à la présence des vapeurs de sodium.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

La grande affinité du sodium pour l'oxygène fait employer ce métal comme réducteur. Nous avons déjà vu qu'il était utilisé pour obtenir le bore et le silicium; aujourd'hui l'industrie en consomme de grandes quantités dans la préparation de l'aluminium et du magnésium. Le sodium est en effet pour ces applications préféré au potassium, comme étant d'un maniement plus facile : il est moins altérable que celui-ci, il peut être chauffé au delà de son point de fusion, sans prendre feu; enfin, ayant un équivalent

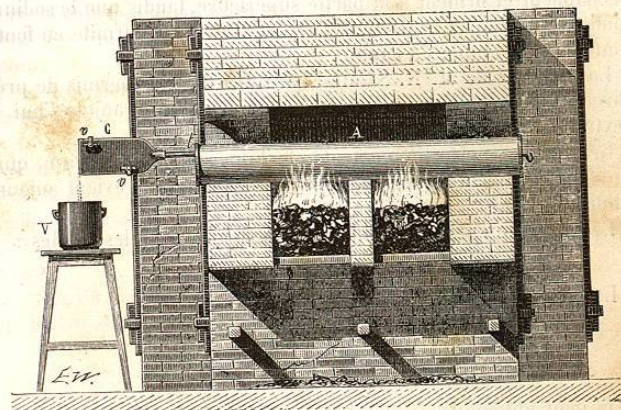


Fig. 20.

plus faible, il en faut de moindres quantités pour produire des effets analogues.

Préparation. — Ce corps a été isolé par Davy, en 1807, en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Thénard et Gay-Lussac obtinrent le sodium par le procédé qui leur avait servi à préparer le potassium.

On prépara ensuite 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, mais ce procédé ne donnait pas de bons résultats.

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'o-