

696. Découverte du potassium. — Jusqu'au commencement de ce siècle la potasse fut regardée comme un corps simple. Davy la décomposa par l'électricité en 1807; il opéra de la manière suivante : Un morceau de potasse, humecté d'un peu d'eau, communiquait, par sa face supérieure, avec un fil de platine aboutissant au pôle négatif d'une forte pile à auge; la face inférieure reposait sur une lame de platine communiquant avec le pôle positif. Il vit bientôt apparaître sur le fil de petits globules d'un métal brillant, qui s'enflammaient au contact de l'air et reproduisaient l'alcali.

En recommençant l'expérience, après avoir mis un peu de mercure dans une cavité creusée à la partie supérieure d'un fragment de potasse

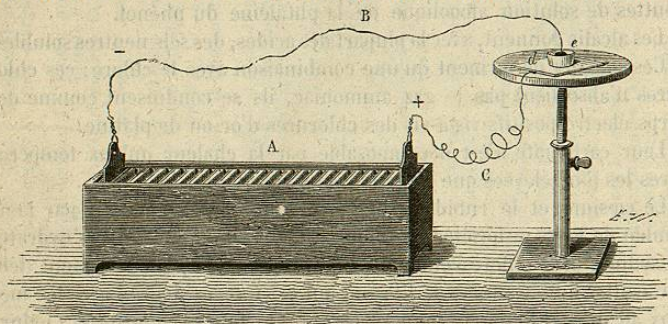


Fig. 505. — Décomposition de la potasse par la pile (Davy).

(fig. 505), on obtient un amalgame de potassium, d'où l'on peut chasser le mercure en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène sec.

Davy, en décomposant la potasse, eut non seulement le mérite de découvrir un nouveau métal, mais encore de démontrer que si la potasse se conduit vis-à-vis des acides comme un oxyde métallique, l'oxyde de plomb ou l'oxyde d'argent, c'est qu'elle est elle-même aussi composée d'un métal et d'oxygène. Il conclut immédiatement de ses expériences que la chaux, la magnésie, l'alumine et les bases analogues qui résistent à l'action de la pile contiennent chacune un métal particulier, et les recherches ultérieures ont vérifié cette conception.

697. Préparation. — Les piles les plus énergiques ne peuvent donner que de petites quantités de potassium; on est arrivé par des procédés purement chimiques à préparer industriellement ce métal.

698. Procédé de Gay-Lussac et Thenard. — On doit à Gay-Lussac et Thenard (1808) le premier procédé de la préparation chimique de ces métaux. Il consiste à faire passer la potasse ou la soude sur le fer chauffé au rouge blanc.

De la tournure de fer bien brillante est placée dans la partie moyenne d'un canon de fusil recourbé. Toute cette partie, recouverte d'un lut

infusible de sable et de terre réfractaire, est placée dans un fourneau à réverbère (fig. 506), où on la chauffe au rouge blanc. L'extrémité relevée A du canon de fusil contient des fragments de potasse caustique; elle supporte une grille à combustion qui permet de chauffer la potasse de manière à la faire couler peu à peu sur la tournure de fer au moment où celle-ci est au rouge blanc. Cette extrémité est fermée

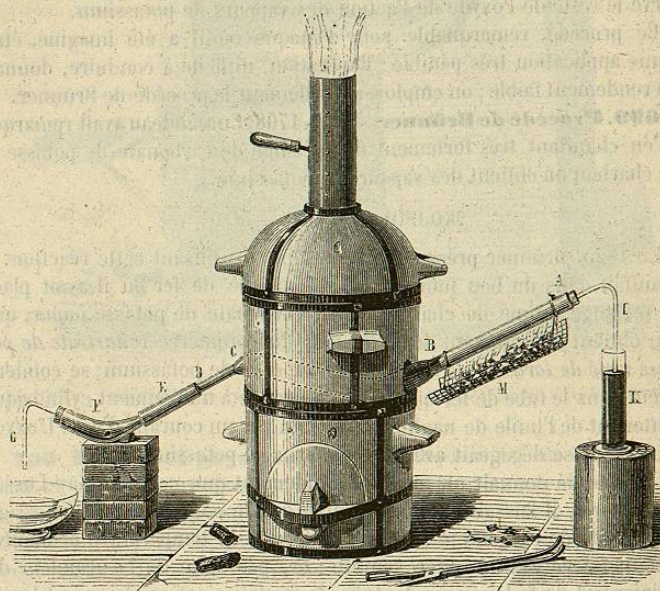


Fig. 506. — Préparation du potassium par le fer (Gay-Lussac et Thenard).

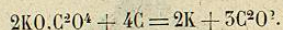
par un bouchon traversé par un tube I qui plonge dans une éprouvette pleine de mercure, et à travers laquelle l'hydrogène pourra se dégager si l'autre extrémité de l'appareil venait à se boucher pendant l'opération. L'autre bout du canon de fusil s'engage dans une allonge en cuivre E, à laquelle s'adapte un récipient F rempli d'huile de naphte, où le potassium vient se condenser.

On a admis longtemps que la réaction pouvait s'exprimer par la formule $3\text{Fe} + 2\text{KO},\text{HO} = \text{Fe}^{\text{e}}\text{O}^4 + \text{K}^2 + \text{H}^2$, mais Gay-Lussac et Thenard ont remarqué que la tournure de fer, portée au rouge blanc, température indispensable pour une bonne opération, n'était pas altérée, et que le passage de l'hydrate de potasse dans la partie chaude devait être très rapide. H. Sainte-Claire Deville explique cette opération par les phénomènes de dissociation : dans la partie la plus chaude, l'hydrate de potasse est partiellement décomposé en potassium, hydrogène et oxygène. Lorsque

ces gaz arrivent dans la partie moins chaude, une partie de la potasse se reproduit, mais une partie de l'oxygène se combine au fer pour former de l'oxyde de fer; si le potassium ne décompose pas l'oxyde de fer ainsi formé, cela tient à la vitesse du courant qui entraîne la vapeur du potassium, et aussi à ce que la petite quantité de potasse qui s'est formée à la surface de l'oxyde de fer constitue un vernis qui préserve le reste de l'oxyde de l'action des vapeurs de potassium.

Ce procédé, remarquable pour l'époque où il a été imaginé, était d'une application très pénible; l'opération, difficile à conduire, donnait un rendement faible; on emploie actuellement le procédé de Brunner.

699. Procédé de Brunner. — Dès 1708, Cureaudeau avait remarqué qu'en chauffant très fortement un mélange de carbonate de potasse et de charbon on obtient des vapeurs de potassium :



En 1825, Brunner prépara le potassium en utilisant cette réaction. Il chauffait dans un bon fourneau une bouteille de fer où il avait placé un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse *impur*, que l'on obtient en calcinant le *tartré brut* du commerce (*bitartrate de potasse mêlé de tartrate de chaux*). Les vapeurs de potassium se condensaient dans le tube de fer qui réunit la cornue à un récipient cylindrique contenant de l'huile de naphte, et refroidi par un courant d'eau. L'oxyde de carbone se dégageait avec de la vapeur de potassium.

Ce procédé donnait un meilleur rendement que celui de Gay-Lussac et Thenard; il laissait à désirer, parce que le potassium, qui ne réagit sur l'oxyde de carbone ni au rouge vif, ni à la température ordinaire, décompose ce gaz au rouge sombre: or, par suite de la grandeur du récipient et de la longueur du tube de communication, le gaz et la vapeur métallique, se trouvant longtemps en contact, à une température un peu inférieure au rouge, réagissaient l'un sur l'autre. De là, perte de potassium et formation d'acétylures de potassium C^2HK et C^4K^2 , qui obstruaient le tube, et forçaient souvent à arrêter l'opération, au moment où elle commençait à donner d'abondantes vapeurs de potassium.

MM. Donny et Mareska, en modifiant le récipient de manière à refroidir rapidement la vapeur de potassium, ont réussi à augmenter le rendement de cet appareil. Leur récipient est formé de deux plaques de tôle (*fig. 307*) dont l'une C forme le corps d'une boîte plate et l'autre C' le couvercle. Ce récipient communique avec la cornue par un tube de fer très court, qui est maintenu au rouge vif. Quand un récipient est plein de potassium, on le remplace par un autre.

Ce procédé, qui réussit bien quand on emploie le produit de la calcination du tartré brut (*contenant du tartrate de chaux*), ne réussit pas quand on emploie le bitartrate de potasse *pur*. H. Sainte-Claire Deville a fait remarquer que la présence du *carbonate de chaux*, provenant de

la calcination du tartrate de chaux, est indispensable; elle empêche le carbonate de potasse de fondre et de se séparer du charbon; elle maintient intime le mélange du carbonate avec le charbon qui doit réagir.

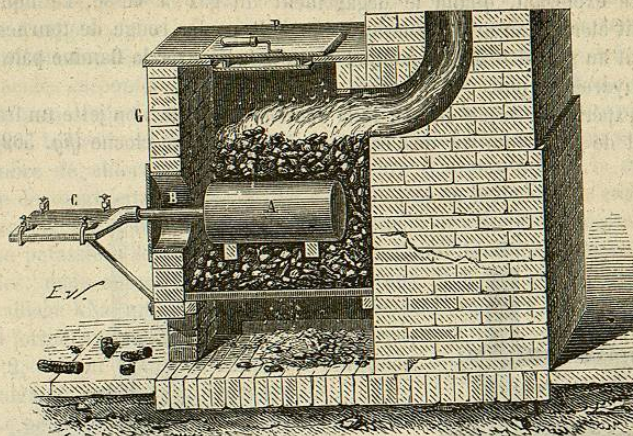


Fig. 307. — Préparation du potassium (procédé Brunner, perfectionné par Donny).

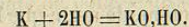
700. Propriétés physiques. — Le potassium est un corps solide, mou et malléable comme de la cire, à la température ordinaire; il devient dur et cassant au-dessous de 0° . Quand on le chauffe, il passe rapidement à l'état liquide: le potassium fond à $62^\circ,5$, il distille au rouge sombre. La densité du potassium est $0,865$ à la température de 15° .

Fraichement coupé, ce métal a l'éclat et la couleur de l'argent, mais cet éclat ne se conserve que dans un milieu incapable de réagir sur le métal.

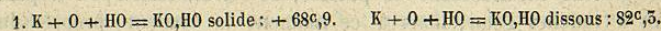
701. Propriétés chimiques. — Le potassium ne s'oxyde pas à froid dans l'air absolument sec. Dans l'air humide, le potassium s'altère rapidement à la température ordinaire, et se couvre d'une couche blanche d'hydrate alcalin¹. A une température élevée, le métal brûle en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde.

Sa facile altérabilité à l'air oblige à le conserver dans une huile formée exclusivement, comme l'huile de naphte, de carbone et d'hydrogène.

702. Action sur l'eau. — La décomposition de l'eau se fait à froid, elle donne de l'hydrogène et de la potasse en dégageant $47\text{c},8$,



Pour mettre en évidence à la fois la production de l'hydrogène et celle de l'alcali, on fait passer sous une éprouvette pleine de mercure (*fig. 308*) d'abord un peu d'eau, *bien privée d'air*, puis un globule de potassium;



aussitôt que le métal arrive au contact de l'eau, on voit se dégager un gaz qui se réunit au sommet de l'éprouvette et déprime le liquide; le globule devient incandescent, puis se dissout dans l'eau, avec une petite explosion, quand le dégagement du gaz a cessé. Le liquide verdit alors le sirop de violette et bleuit le papier rouge de tournesol. Quant au gaz, il brûle au contact d'une bougie avec la flamme pâle du gaz hydrogène pur.

L'expérience se fait encore de la manière suivante : on jette un fragment de potassium sur de l'eau contenue dans une cloche (fig. 509) à

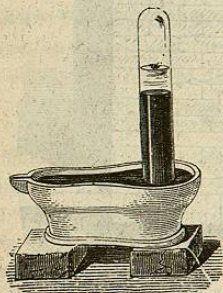


Fig. 508. — Décomposition de l'eau par le potassium.

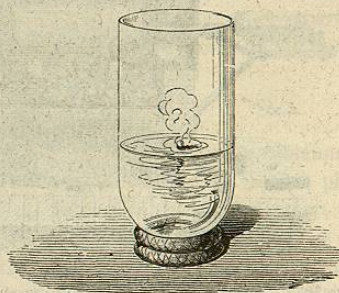


Fig. 509. — Action du potassium sur l'eau au contact de l'air.

bords très élevés; le métal fond en un globule brillant qui, entouré d'une flamme rouge violacé, s'agite et tourne rapidement à la surface du liquide. Au bout de quelque temps, la flamme s'éteint, et il reste un petit globule incandescent de potasse, qui bientôt éclate en projetant de l'eau et des fragments de potasse. C'est pour être sûr de n'être pas blessé par ces projections qu'on emploie une cloche dont les bords très élevés retiennent la lessive projetée.

Voici l'explication de cette expérience : le potassium en arrivant au contact de l'eau la décompose, s'empare de son oxygène et met l'hydrogène en liberté, en dégageant $82c,5 - 54c,5 = 47c,8$. Cette chaleur élève assez la température pour enflammer l'hydrogène et volatiliser une partie du potassium qui, en brûlant, communique à la flamme sa couleur rouge violacé. L'hydrogène, en se dégageant d'un côté, supprime, en cet endroit, le contact de l'eau avec le globule et repousse celui-ci dans une autre direction, de sorte que la décomposition de l'eau, et par suite le dégagement de l'hydrogène, se font en des points qui varient à chaque instant : de là le mouvement giratoire que l'on observe. Quand tout le potassium est oxydé, la flamme disparaît, et le globule incandescent de potasse, se refroidissant peu à peu, arrive à toucher l'eau; mais à ce moment la chaleur propre du

globule, jointe à la chaleur qui se dégage dans la combinaison de la potasse avec l'eau, détermine une vaporisation brusque qui lance de tous côtés des gouttelettes de liquide.

Comme le potassium dégage beaucoup de chaleur en se combinant avec l'oxygène, c'est un réducteur très énergique, qui, à une température élevée, décompose un grand nombre de corps oxygénés, tels que les acides carbonique (431), borique (548) et silicique (523).

Le potassium dégage beaucoup de chaleur en se combinant avec le chlore, le brome et l'iode (597). Aussi ce métal décompose un grand nombre de chlorures, tels que le chlorure d'aluminium et le chlorure de magnésium, et beaucoup de bromures ou iodures; il s'empare du métalloïde et met le métal en liberté : de là de nombreux usages.

Le potassium se combine non seulement avec la plupart des métalloïdes, mais aussi avec beaucoup de métaux. Il forme avec le sodium un alliage KNa^5 qui est liquide à la température ordinaire.

Il forme avec le mercure un alliage cristallisé $Hg^{24}K$, en dégageant $54c,2$, ce qui réduit la chaleur d'oxydation du potassium, dans son amalgame, à $48c,1$ (M. Berthelot).

Le potassium forme avec l'hydrogène un alliage K^2H qui a l'éclat et le grain de l'amalgame d'argent (L. Troost et P. Hautefeuille). Cet alliage est cassant; il peut être fondu dans le vide sans subir la moindre décomposition; il ne commence à se dissocier qu'au-dessus de 200° (30).

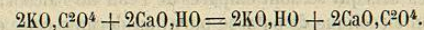
703. Applications. — Le potassium est employé comme réducteur très énergique. On s'en sert pour l'analyse d'un certain nombre de gaz.

POTASSE (KO,HO . — $KHO = 56$).

704. Oxydes anhydres. — Le potassium forme avec l'oxygène deux oxydes anhydres : le protoxyde KO que l'on obtient en chauffant équivalents égaux de potasse et de potassium, $KO,HO + K = 2KO + H$. C'est un corps gris qui, au contact de l'air, s'empare de la vapeur d'eau et donne de l'hydrate de potasse. Le peroxyde de potassium KO^2 (Gay-Lussac et Thenard) ou KO^4 (Vernon Harcourt) se forme lorsque du potassium est maintenu longtemps en fusion au contact de l'air.

705. Hydrate de potasse. — L'hydrate de protoxyde de potassium KO,HO est communément appelé *hydrate de potasse* ou *potasse caustique*, pour le distinguer du produit appelé *potasse du commerce*, qui n'est autre chose qu'un carbonate de potasse impur.

706. Préparation. — On prépare l'hydrate de potasse en décomposant par la chaux le carbonate de potasse dissous dans l'eau. Il se forme un précipité de carbonate de chaux insoluble, et l'alcali reste dissous :



707. Potasse à la chaux. — Cette préparation se fait dans une marmite en fonte : on y dissout 100^e de carbonate de potasse dans environ 1 litre d'eau et on chauffe; quand la liqueur est portée à

l'ébullition, on y ajoute, en plusieurs fois, 100^{gr} de chaux éteinte en remplaçant l'eau, au fur et à mesure qu'elle s'évapore, pour maintenir toujours la dissolution suffisamment étendue. Sans cette précaution, la potasse concentrée décomposerait à son tour le carbonate de chaux formé, en produisant une réaction inverse de la première. On doit continuer l'ébullition jusqu'à ce qu'en prenant une petite portion de la liqueur et la laissant reposer pour l'éclaircir, on obtienne une solution limpide, ne faisant plus effervescence par les acides.

On retire alors la marmite du feu et on laisse le liquide se clarifier par le repos, à l'abri du contact de l'air; on le décante ensuite dans une chaudière en fonte, où on l'évapore rapidement pour qu'il absorbe le moins possible l'acide carbonique de l'air. Quand toute l'eau a été chassée, la potasse subit la fusion ignée; on la coule sur une plaque de cuivre, où elle se solidifie. La masse, concassée de suite, doit être renfermée dans des flacons bien secs que l'on bouche hermétiquement.

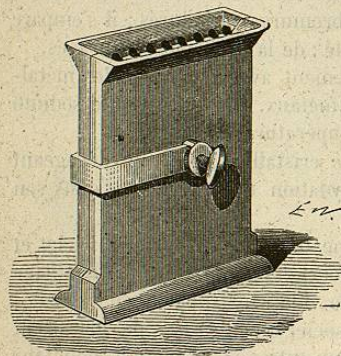


Fig. 310. — Lingotière où l'on coule la potasse.

Quelquefois on la coule dans une lingotière en fonte (fig. 310), où elle se solidifie en bâtons constituant la pierre à caulères.

La potasse ainsi obtenue est la *potasse à la chaux*. Elle est impure; elle contient de la chaux avec un peu de carbonate de potasse formé pendant l'évaporation au contact de l'air; elle contient en outre les chlorures et sulfates qui se trouvent dans le carbonate de potasse du commerce.

708. Potasse pure. — On prépare la potasse pure en traitant du carbonate de potasse pur par de la chaux pure. On peut également l'obtenir en chauffant au rouge dans un creuset de cuivre 1 partie d'azotate de potasse avec 3 parties de tournure de cuivre. Le mélange de potasse anhydre et d'oxyde de cuivre obtenu est traité par l'eau dans un flacon bien bouché.

POTASSE A L'ALCOOL. — On peut purifier la potasse à la chaux en la mettant en contact avec de l'alcool qui dissout la potasse caustique sans dissoudre les sels. Au bout de quelque temps, la liqueur se sépare en deux couches; l'inférieure contient les sels qui se sont emparés de l'eau de l'alcool; la supérieure est une dissolution alcoolique de potasse pure; on décante cette dernière et on l'évapore d'abord dans une cornue, pour recueillir la plus grande partie de l'alcool; puis, quand le liquide est réduit au tiers, on l'étend d'eau, on fait bouillir pour chasser le reste de l'alcool, et on évapore dans une capsule d'ar-

gent, où on chauffe jusqu'à ce que la potasse subisse la fusion ignée; on la coule alors sur une plaque d'argent. La potasse ainsi obtenue est la *potasse à l'alcool*. Le prix élevé de l'alcool a fait abandonner ce procédé.

709. Propriétés. — La potasse caustique est un corps solide, blanc, fusible au rouge sombre, et volatil au rouge sans décomposition. Cet alcali est très caustique; il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, en formant un autre hydrate $KO,HO + 4HO$, qui cristallise.

La potasse est déliquescente; exposée à l'air humide, elle absorbe la vapeur d'eau et se transforme peu à peu en un liquide sirupeux. L'acide carbonique de l'air, intervenant à son tour, forme un carbonate de potasse, déliquescent lui-même. La potasse se dissocie au rouge blanc (698).

La dissolution de cet alcali verdit le sirop de violette, ramène au bleu le tournesol rougi, et se colore en rouge violacé par la phtaléine du phénol.

La potasse, même en dissolution étendue, est un caustique énergique, qui ramollit la peau et la dissout peu à peu. Elle traverse les muqueuses et perfore les membranes; aussi est-ce un poison très énergique.

710. Applications. — La potasse pure est employée dans les laboratoires pour précipiter les oxydes insolubles. On utilise en médecine, pour établir les *cautères*, la propriété qu'a la potasse de ronger les chairs.

Nous verrons, à propos des potasses et des sodes du commerce, l'usage des dissolutions caustiques, obtenues en traitant les carbonates bruts par la chaux, pour le blanchiment, la fabrication des savons, le nettoyage des peintures, etc.

SULFURES DE POTASSIUM.

711. Composition. — Ils sont au nombre de cinq :

Protosulfure de potassium $KS^2 - K^2S$	Tétrasulfure. $KS_4 - K^2S^4$
Bisulfure. $KS^2 - K^2S^2$	Pentasulfure. $KS^5 - K^2S^5$
Trisulfure. $KS^3 - K^2S^3$	

712. Protosulfure. — Pour l'obtenir pur, on prend une dissolution de 50^{gr} de potasse caustique dans 100^{cc} d'eau. On en fait deux parts égales. On sature l'une par un courant d'acide sulfhydrique; il se produit du sulfhydrate de sulfure de potassium: $(KO,HO) + 2HS = KS,HS + 2HO$.

On y ajoute ensuite l'autre dissolution qui ramène le sulfhydrate à l'état de protosulfure: $KS,HS + KO,HO = 2KS + 2HO$.

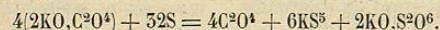
Cette dissolution est incolore, sa saveur est alcaline. Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène, et se colore en jaune par suite de la formation de potasse et de sulfures plus sulfurés. Elle joue le rôle de sulfobase, et dissout les sulfures acides, tels que les sulfures d'or, d'étain ou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

On prépare aussi du sulfure de potassium par la double décomposition du sulfate de potasse par le sulfure de baryum.

PYROPHORE DE GAY-LUSSAC. — En calcinant un mélange intime de 100 grammes de sulfate de potasse et 50 grammes de noir de fumée, on obtient un protosulfure impur, très divisé, et si avide d'oxygène qu'il s'enflamme spontanément quand on le projette dans l'air : de là son nom de *pyrophore*. Cette préparation se fait en chauffant le mélange au rouge, dans une cornue de grès communiquant avec un tube à dégagement dont la branche verticale a plus de 76 centimètres de longueur, et plonge dans une petite cuve à mercure. Le charbon décomposant le sulfate de potasse, donne de l'oxyde de carbone qui se dégage, et laisse comme résidu un mélange pulvérulent de charbon, de protosulfure et de polysulfure de potassium. On maintient la température au rouge tant que le gaz se dégage. Pendant le refroidissement, le mercure monte dans le tube, sans rentrer dans la cornue, où le vide se maintient ; on ôte ensuite le bouchon, et on projette la masse pulvérulente dans l'air, où elle s'enflamme et produit une pluie de feu.

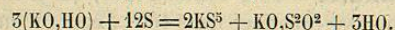
Un équivalent de protosulfure de potassium, chauffé avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents de soufre, donne les différents sulfures de potassium.

713. Foie de soufre. — On obtient un pentasulfure de potassium impur, appelé en médecine *foie de soufre*, en chauffant au rouge, dans un creuset, 50^{gr} de soufre avec 50^{gr} de carbonate de potasse. L'acide carbonique se dégage, et l'oxygène de la potasse décomposée fait passer un peu de soufre à l'état d'acide sulfurique ; le produit de la calcination est un mélange de pentasulfure de potassium et de sulfate :



Le foie de soufre est un corps solide brun rougeâtre, répandant à l'air l'odeur de l'acide sulfhydrique. Il se dissout dans le double de son poids d'eau. Sa dissolution, colorée en jaune rougeâtre, donne avec les acides un dégagement d'acide sulfhydrique et un dépôt de soufre.

On obtient immédiatement du pentasulfure de potassium impur, en faisant bouillir du soufre avec une dissolution de potasse caustique ; il se forme dans ce cas de l'hyposulfite de potasse :



On obtiendrait le même mélange de pentasulfure et d'hyposulfite en chauffant ensemble du soufre et du carbonate de potasse au-dessous de 250°, température à laquelle l'hyposulfite ne se décompose pas.

714. Usages. — Le foie de soufre est employé en médecine pour les maladies de la peau. On l'administre ordinairement en bains.

CHLORURE DE POTASSIUM (KCl=74,5).

715. État naturel. — Extraction industrielle. — Le chlorure de potassium est le composé qui sert à préparer *industriellement* les sels de potasse. On l'extrait des *mines de Strassfurt*, ou on le retire de diverses opérations industrielles, telles que le *raffinage des cendres de*

varech, le traitement des *eaux mères des marais salants* ou celui des *vinasses de betteraves* (729).

715 bis. 1° Extraction des mines de Stassfurt. — On trouve le chlorure de potassium à l'état pur et à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium, dans les mines de Stassfurt en Prusse et dans celles de Kalucz (Gallicie orientale).

Dans ces mines, les différentes couches salines, superposées par ordre de solubilité, montrent qu'on se trouve au milieu d'une masse provenant du dessèchement d'un lac salé longtemps alimenté par l'eau de la mer.

Au-dessus de dépôts très puissants de sel gemme se trouvent d'abord des lits de sulfate de chaux anhydre qui alternent avec du sel marin.

Puis viennent des dépôts de sulfate triple de chaux, de magnésie et de potasse (*Polyhalite*).

Le sulfate de magnésie (*Kiésérite*) et le chlorure de sodium constituent une troisième couche.

Enfin le chlorure double de potassium et de magnésium (*Carnallite*) avec du chlorure double de calcium et de magnésium (*Tachydrile*) et de la boracite, forment la partie supérieure du dépôt salin.

C'est exactement l'ordre dans lequel se déposent les sels des eaux mères des marais salants actuels.

Le chlorure double impur (*carnallite*) a la composition suivante :

Chlorure de potassium	16	} 100
— magnésium	20	
— sodium	25	
Sulfate de magnésie	10	
Eau et impuretés	29	

La masse saline pulvérisée est dissoute dans de grandes cuves en fonte, chauffées par de la vapeur d'eau. Quand toutes les matières solubles sont dissoutes, on laisse reposer, puis on décante et on fait cristalliser. Le chlorure de potassium cristallise, entraînant avec lui un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. On le débarrasse du chlorure de magnésium par des lavages à l'eau froide.

Cette exploitation du chlorure de potassium acquiert chaque jour une importance plus considérable.

716. 2° Raffinage des cendres de varech. — Le produit de l'incinération des varechs, désigné quelquefois, improprement, sous le nom de *soude de varech*, sert à l'extraction des chlorures de sodium et de potassium, du sulfate de potasse et enfin du brome et de l'iode. Sa composition moyenne est la suivante :

Chlorure de sodium	16,02	Iode	0,60
— potassium	15,48	Brome et sels solubles divers	2,70
Sulfate de potasse	10,20	Matières insolubles	57,00

Ces cendres, soumises à un premier lavage méthodique, dans une