

Bibliothèque numérique

medic@

Pesier, Edmond. - Recherches sur les potasses du commerce : moyen de reconnaître leur falsification par la soude

1844.

Paris : impr. d'A. René et Cie
Cote : P5293

offert à la Société d'Pharmacien
de Paris par
Edmond Pesier

RECHERCHES

SUR LES

P 5.293

POTASSES DU COMMERCE.

(1844) — 4

MOYEN DE RECONNAITRE

LEUR FALSIFICATION PAR LA SOUDE.

PAR

EDMOND PESIER, de Valenciennes,

Pharmacien, Lauréat des concours de toxicologie et de l'École pratique en 1837,

Bachelier ès-sciences physiques,

Membre de la Société d'Agriculture, des Sciences et des Arts de l'arrondissement de Valenciennes.

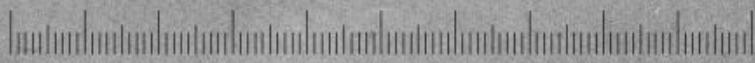


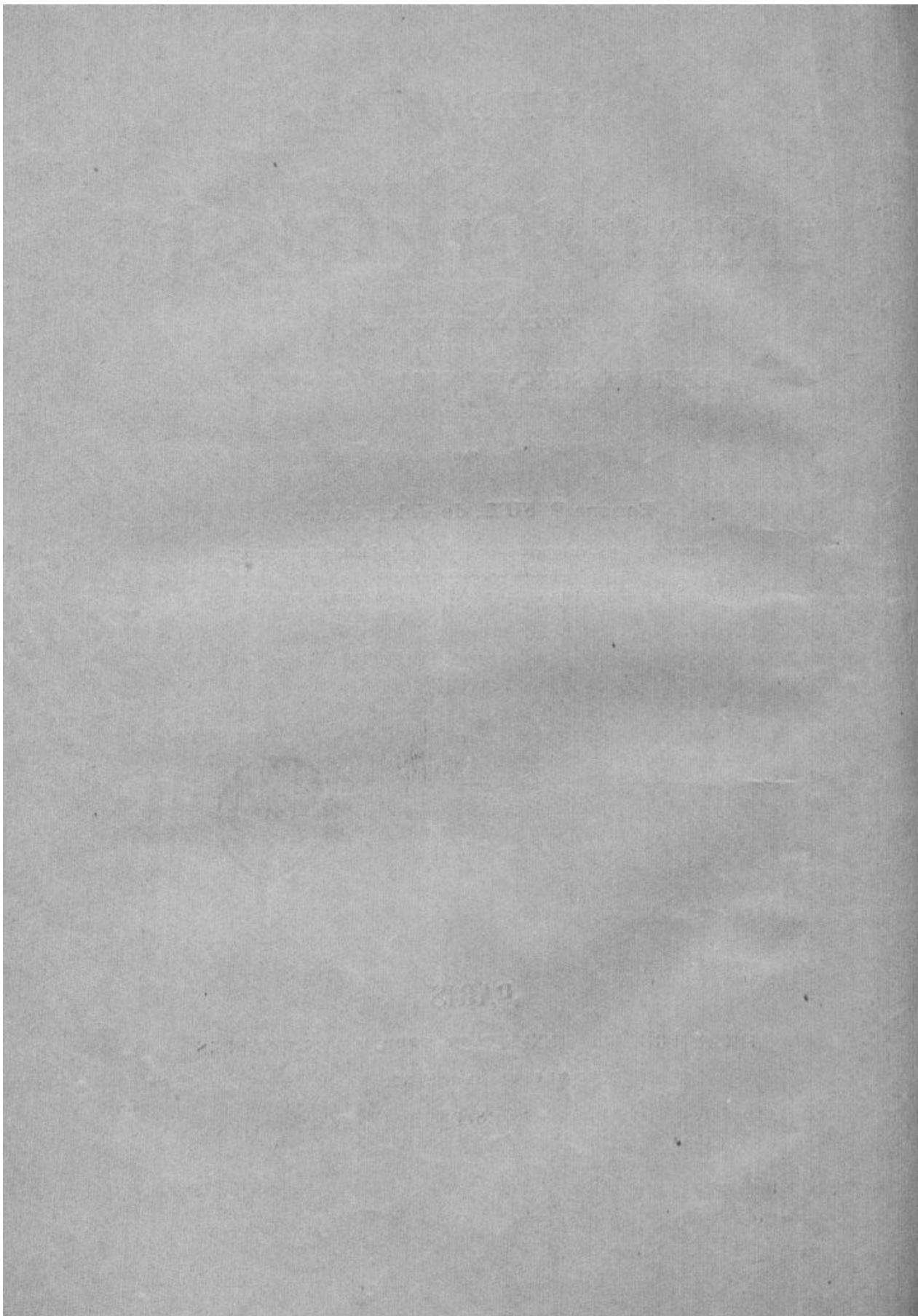
PARIS

IMPRIMERIE D'A. RENÉ ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

RUE DE SEINE, 32.

1844





1866
u
35.293 (1844) 4

RECHERCHES

SUR LES

POTASSES DU COMMERCE.

MOYEN DE RECONNAÎTRE

LEUR FALSIFICATION PAR LA SOUDE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS, LE 29 JUIN 1844,

PAR EDMOND PESIER, de Valenciennes (Nord),

Bachelier ès-sciences physiques, lauréat des concours de toxicologie et de l'École pratique en 1837,
membre de la Société d'Agriculture, des Sciences et des Arts
de l'arrondissement de Valenciennes,



PARIS

IMPRIMERIE D'A. RENÉ ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

RUE DE SEINE, 32.

1844

RECHERCHES

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE :

MM. ORFILA.

DUMÉRIL.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

Administrateurs :

MM. BOUILLON-LAGRANGE, *Directeur.*

BUSSY, *Trésorier.*

Professeurs :

MM. BUSSY. { *Chimie.*

GAULTIER DE CLAUBRY.

LECANU. { *Pharmacie.*

CHEVALLIER. {

GUIBOURT. { *Histoire naturelle.*

GUILBERT. {

GUIART. { *Botanique.*

CLARION. {

CAVENTOU. { *Toxicologie.*

SOUBEYRAN. { *Physique.*

Agrégés :

MM. BOUDET.

CHATIN.

GOBLEY.

BUIGNET.

HENRY.

NOTA. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

RECHERCHES



POTASSES DU COMMERCE.

A mes Parents.

Les bonnes probes et consommations ont subi tous les jours à souffrir de la sécheresse que l'on est forcée d'admettre dans les dernières années.

A M. GAVENTOU, A M. BUSSY,

et tous les autres M. ou Messieurs qui pourront lire ce petit ouvrage.

Mes Maîtres.

Nos gouvernements se sont, à plusieurs reprises, déclarés hostiles à l'usage de l'urine, qui tend à envahir la société tout entière, mais les seules personnes qui sont à propos de l'abus; mais c'est à la chimie qu'il appartient d'ouvrir de les signes, et nous nous devons de faire la suppression de quelques-uns d'entre eux.

Il n'est pas, en effet, difficile toute falsification qu'il peut y avoir dans la partie des échantillons des procédés propres à s'assurer de la pureté des produits qu'il emploie. Pour ce faire, que des applications les plus simples, qui ne connaît les meilleurs résultats obtenus par la pratique des indications aussi simples qu'agréables, faites dans ces dernières années, pour apprécier la qualité des farines, reconnaître l'urine dans le lait, le venin de serpent dans les casseroles, la chévre dans le lait, le verrat dans les cheffes de lait, etc. Si l'application de ces méthodes se rencontrait encore, il faudrait l'attribuer à la négligence de ceux qui n'ont pas des moyens si faciles dont on dispose, comme **EDMOND PESIER**.

une absence de sanction à de coupables manœuvres, et surtout à des malveillants de ceux qui les emploient.

Malheureusement la science ne possède pas toujours manœuvres à empêcher les malveillants à lutter contre ceux de ses fidèles adhérents qui sont en effet perdus des moyens qu'ils leur a donnés. Voilà pourquoi elle est restée jusqu'au commencement à préférer les astuces des astucieux, des faîtiéristes. Sûre de l'impartialité, puisque la science n'a pas de parti-

admiral



RECHERCHES

SUR LES

POTASSES DU COMMERCE.

MOYENS DE RECONNAÎTRE LEUR FALSIFICATION PAR LA SOUDE.

Les hommes probes et consciencieux ont encore tous les jours à souffrir de la méfiance que l'on est forcée d'apporter dans les relations commerciales. La concurrence, qui semble, parfois, s'établir sur le prix plutôt que sur la qualité, a ouvert la porte dans mainte industrie aux sophistications, à la fraude ; et le négoce, s'écartant alors des règles de l'équité et de la bonne foi, ne paraît plus spéculer que sur l'ignorance et sur la crédulité publiques.

Nos gouvernements se sont, à juste titre, préoccupés de cette sorte de démoralisation qui tend à envahir la société tout entière ; une loi sévère parviendra sans doute à réprimer les abus ; mais c'est à la chimie qu'il appartiendra souvent de les signaler. C'est à elle que l'on doit déjà la suppression de quelques-uns d'entre eux.

N'est-ce pas, en effet, empêcher toute falsification que de mettre à la portée de chacun des procédés propres à s'assurer de la pureté des produits qu'il emploie ? Pour ne parler que des applications les plus usuelles, qui ne connaît les heureux résultats obtenus par la pratique des indications aussi simples qu'ingénieuses, faites dans ces derniers temps, pour apprécier la qualité des farines, reconnaître l'eau dans le lait, le sucre de féculé dans les cassonades, la chicorée dans le café, le coton dans les étoffes de laine, etc. ? Si l'altération de ces matières se rencontrait encore, il faudrait l'attribuer à la négligence de ceux qui, n'usant pas des moyens si faciles dont on dispose, semblent vouloir tolérer le dol, donner une apparence de sanction à de coupables manœuvres, et méritent d'être les victimes de ceux qui les exploitent.

Malheureusement la science ne parvient pas toujours aisément à dévoiler les ruses ; elle a à lutter contre ceux de ses indignes adeptes qui font un usage perfide des secrets qu'elle leur a confiés. Voilà pourquoi elle est restée jusqu'ici impuissante à préserver les potasses des atteintes des falsificateurs. Sûrs de l'impunité, puisque le négociant n'a pas de critique.

rium sous la main, ceux-ci se livrent avec d'autant plus d'activité à leur spéculation illégale que l'adulteration des potasses par la soude est des plus lucratives.

Il était digne de la Société de Pharmacie de Paris, dont les concours annuels ont fourni aux arts tant de documents précieux, de provoquer les recherches sur ce terrain neuf à explorer. Pendant deux années consécutives, elle a offert une médaille d'or de 500 francs à qui « donnerait un procédé facile et commercial pour reconnaître la présence et la proportion de la soude dans la potasse du commerce. » Aucun des mémoires qui lui ont été adressés n'ont mérité la récompense promise, et, par des motifs qu'il ne m'est pas permis de rechercher, la question a été rayée du programme des prix à décerner en 1844.

Ce n'est pas dire pour cela que la persévération des chimistes se soit ralentie ; quelques mois se sont à peine écoulés, et M. Anthon, directeur de Weisgrun, a publié le résultat de ses expériences sur ce sujet (1). Son travail, dont les imperfections me sont apparues à la lecture, a été pour moi l'occasion d'essais qui m'ont conduit à marcher dans la même voie ; des travaux antérieurs sur les potasses me la rendaient plus facile. Je crois avoir été assez heureux pour découvrir enfin un procédé qui rendra, j'espère, au commerce les services qu'il est en droit d'en attendre. Je viens le livrer avec confiance au jugement des professeurs, mes maîtres. Puissent-ils voir dans mes faibles efforts une preuve de zèle, un désir bien légitime de me montrer digne des bonnes leçons que j'ai reçues d'eux !

En réclamant un peu d'indulgence pour l'auteur, je ne dois pas en solliciter pour sa découverte, dans l'intérêt de la vérité scientifique. Quel que soit le sort que la discussion lui réserve, avec l'insuccès même, je me féliciterai, si mes essais, fécondant un génie plus élevé, mettent enfin le commerce des potasses à l'abri de toute tentative frauduleuse.

Cette thèse est divisée en deux parties.

La première traite des diverses espèces de potasses, de leur préparation, de leur composition ;

La seconde, de leur appréciation, de leurs falsifications et des moyens de les dévoiler.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, mars 1844.

Le journal de Pharmacie et de Chimie, mars 1844, page 100-101.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

Des différentes espèces de potasses.

Sous le nom de potasse, la chimie désigne l'*oxyde de potassium pur*. La même dénomination, dans le commerce, s'applique à un produit complexe, essentiellement formé d'*oxyde de potassium uni à divers acides*, principalement à l'*acide carbonique*. C'est cette dernière acception qui sera adoptée dans ce travail.

On sait que la combustion des plantes à l'air donne pour résidu des cendres dont les propriétés alcalines sont mises à profit tous les jours dans l'économie domestique. En traitant ces cendres par l'eau, évaporant à sec la lessive qui en provient, on obtient au fond du vase un dépôt, *salin*, qui, chauffé au rouge, est la *potasse*. De là l'origine du mot *pott-asche* (cendre ou résidu du pot).

L'utilité de la potasse dans les arts est trop connue pour qu'il soit nécessaire de démontrer son importance. Elle fait la base du savon mou ; elle est indispensable au salpêtrier, au fabricant d'alun ; elle entre dans la constitution du verre ; elle sert à la préparation du bleu de Prusse, dans la teinture, en pharmacie, dans le laboratoire du chimiste ; enfin, c'est elle qui agit dans l'opération de la lessive, et dans l'écoupage en agriculture.

La plupart de ces nombreux emplois étaient déjà connus des anciens. Tous les historiens sont d'accord pour nous apprendre que les Égyptiens fabriquaient de temps immémorial des objets de verreries incolores ou colorés. Le *borith*, dont il est parlé dans l'Ecriture pour nettoyer les étoffes, dont on se servait en Egypte comme fondant dans le traitement des minéraux, est, selon M. Hœfer, ou la cendre elle-même, ou le sel végétal qu'on en retire.

Par le mot de *νιτρον* (*nitrum*), les Grecs et les Romains entendaient aussi notre potasse ; la même désignation était cependant affectée quelquefois au nitre (salpêtre), quelquefois à la soude (*natron*). C'est qu'à une époque aussi reculée, bien qu'on sût distinguer les propriétés différentes des matières salines, on confondait souvent sous le même nom des substances de nature bien diverse ; sel (*sal*) embrassait tous les corps d'aspect presque semblable.

Les auteurs arabes appelaient aussi indistinctement *alcali* (al-kali) la potasse ou la soude. Ce n'est que vers 1745 que l'on parvint à discerner ces corps l'un de l'autre. Le premier fut considéré comme l'*alcali végétal*, le second comme l'*alcali minéral*, en fondant improprement ces dénominations sur une origine qu'on croyait exclusive (1).

On trouve aujourd'hui dans le commerce différentes espèces de potasses, qu'on distingue entre elles par les noms des pays où elles ont été fabriquées. Les principales sont celles dites d'Amérique, de Russie, de Pologne, de Toscane, des Vosges, etc.

La *potasse d'Amérique* se présente en masses compactes, dures, conservant la forme des vases dans lesquels elle a été fondue. Elle offre dans sa cassure assez de netteté et des couleurs variables depuis le blanc le plus pur jusqu'aux nuances les plus foncées. Elle est tantôt rose, rougeâtre, violacée; tantôt blanche, grise, verdâtre ou noirâtre. En général, la teinte devient de plus en plus prononcée à mesure que l'on approche de la partie inférieure du culot. C'est que là il s'est déposé plus de matières insolubles étrangères auxquelles la coloration est souvent due. La potasse d'Amérique ne diffère pas seulement des autres espèces par son aspect, elle s'en distingue aussi par sa causticité. On la divise ordinairement en trois sortes, suivant le degré alcalimétrique qu'elle possède. La troisième sorte est souvent sulfuree.

Il nous vient aussi d'Amérique une autre espèce de potasse appelée *perlasse* (*pearl-asches*, cendres perlées), et qui n'est point du tout caustique. Elle est en morceaux perlés très-blancs, quelquefois faiblement azurés. On la classe en trois qualités, d'après le degré qu'elle donne à l'alcalimètre.

Les *potasses de Russie* ou *de Casan* sont en fragments irréguliers, friables, légers, d'un blanc bleuâtre. Celles de *Pologne* ou de *Podchinski*, aussi désignées sous le nom de *potasses de paille*, parce que les cendres de sarrazin servent à leur production, sont en morceaux de même couleur, plus durs, plus compactes, et s'estiment comme les autres par leur richesse en alcali titrant.

La *potasse de Toscane* se rencontre en petites granulations inégales ou en poudre assez fine. Il en est de plusieurs nuances, de blanche, de bleuâtre, de grise, de violette, et qui possèdent toutes de bonnes qualités.

Nous ne ferons que citer les *cassoudes*, les potasses de *Finlande*, *d'Illyrie*, *d'Odessa*, *des Vosges*, *de mélasse*, les *cendres gravelées*, les *védasses*, qui se rencontrent plus rarement dans le commerce et qui y trouvent chacune les débouchés que mérite leur nature particulière.

(1) On sait depuis longtemps que la soude s'extract de plantes marines, que la potasse fait partie intégrante de plusieurs minéraux abondants à la surface du globe, tels que le feldspath orthose, la chlorite, l'argile, etc.

CHAPITRE II.

Extraction des potasses.

Procédé général de fabrication. — Préparation de la potasse en Suède. — Préparation des cendres graveleuses. — De la potasse de mélasse. — De la potasse par le sulfate.

§ 1. *Procédé général de fabrication.* — Toutes ces diverses espèces s'obtiennent par des procédés presque identiques ; voici généralement comment on opère :

Pour éviter les frais de transport on pratique au sein des forêts, sur les lieux mêmes où le bois a été abattu, une grande fosse en terre dont le fond et les parois sont bien tassés, afin que le terrain ne puisse pas se délayer et se mêler aux cendres. On y rassemble les plantes et les arbres que l'on veut brûler, en ayant soin de n'en pas mettre de trop grandes masses à la fois et de les débarrasser préalablement de toute la terre dont ils peuvent être souillés. On met le feu au tas, et on alimente le foyer au fur et à mesure du besoin, en veillant à ce que l'incinération soit complète dans toutes les parties. L'opération terminée, on passe les cendres à travers un crible afin d'en séparer les matières seulement carbonisées, et on les abrite dans un hangar contre les vents et les eaux pluviales.

Il faut, autant que possible, opérer pendant un temps calme, se garantir des courants d'air produits par un feu trop vif ; ce sont là des causes évidentes de perte dans le rendement. Aussi, quelques auteurs regardent-ils comme plus avantageux d'effectuer la combustion en vases clos ; il ne répugne pas à l'esprit d'admettre, même *a priori*, qu'une carbonisation opérée de cette manière doit éviter les pertes qu'une combustion avec flamme occasionne toujours, quelque lente qu'elle soit. Lundmarck affirme avoir obtenu, dans un foyer fermé, 5 livres de cendre d'une quantité de bouleau qui n'en donnait que 2 livres à air libre (1).

Lorsqu'on a réuni une assez grande provision de cendres, on les soumet à la lixiviation. Il paraît, dit M. Dumas, que la cendre vieillie est plus facile à laver que celle qui est récente. Les observations de Berthier expliquent suffisamment ce fait pour qu'il soit nécessaire d'y avoir égard.

Le lessivage des cendres se fait d'après les principes sur lesquels repose le lessivage des plâtres, des matériaux salpétrés, c'est-à-dire qu'on leur fait subir trois lavages successifs, par filtration ou par touillage, dans des tonneaux disposés à cet effet. La première lessive est assez riche, elle est mise à évaporer. La deuxième est plus faible, on l'enrichit de ma-

(1) *Dict. technologique*

tières salines en la faisant passer sur des cendres neuves. La troisième, encore moins chargée, passe sur les cendres qui ont déjà été soumises à un premier traitement, et achève d'acquérir la densité voulue en filtrant sur des matières neuves. En se servant d'eau chaude on entraîne les sels avec facilité, et après ces trois lavages la cendre est presque complètement dépouillée de ses parties solubles.

A mesure qu'on obtient des lessives assez concentrées (ordinairement à 15°), on les fait évaporer dans des chaudières de tôle jusqu'à ce qu'elles soient arrivées à la consistance de miel. A ce point on les transvase dans une chaudière de fonte où on les chauffe jusqu'à dessiccation parfaite. Sur la fin de l'opération il est essentiel de remuer pour empêcher la matière d'adhérer trop fortement aux parois du vase, ce qui exigerait ensuite l'emploi du ciseau et du maillet.

Le produit ainsi obtenu est ce que l'on nomme *le salin*. Il se compose de toutes les substances solubles que les cendres contiennent. Il ne diffère de la potasse que par une plus forte proportion d'eau et par sa coloration brune, d'intensité variable, suivant le degré de chaleur auquel il a été soumis. Sa couleur est due aux matières organiques (pyrétine) qu'il retient, et en partie à l'acide ulmique. Il est donc nécessaire, pour donner à cette masse alcaline l'aspect qu'on est habitué à lui voir dans le commerce, de lui faire subir une nouvelle calcination.

Cette dernière opération s'effectue dans des fours à réverbère, dont la voûte est très-surbaissée. On chauffe au rouge sombre, en facilitant l'accès de l'air par une agitation fréquente, et en évitant la fusion. L'acide ulmique et les autres matières végétales se brûlent, donnent naissance à du carbonate de potasse qu'on retire du four et qu'on enferme encore chaud dans des barriques, pour le préserver de l'humidité atmosphérique. Le salin perd de 10 à 20 pour 100 à la calcination (1).

§ 2. *Préparation de la potasse en Suède.* — Le procédé que je viens de décrire n'est pas celui que l'on suit en Suède et dans quelques parties de la Pologne. Voici comment se fait ordinairement la préparation de la potasse dans ces contrées. On produit une première incinération sur le sol même des forêts, comme on vient de l'indiquer, on enlève les parties étrangères mêlées aux cendres, et celles-ci sont aussi rassemblées dans une hutte jusqu'à ce qu'on en ait une quantité suffisante.

Mais alors, au lieu de les lessiver, d'évaporer l'eau de lavage, on les détrempe avec de l'eau ou mieux avec une lessive alcaline; on y ajoute souvent un peu de chaux vive et l'on forme de ce mélange une pâte homogène. Cela fait, on dispose sur le sol un lit de bois qu'on plâtre de ce mortier de cendres; on croise un nouveau lit de bûches à angle droit avec les premières; on les recouvre encore d'une couche de cendres, et on continue ainsi à éléver la pile jusqu'à ce que la provision de cendres soit épuisée. Après quoi on y met le feu.

Dans la calcination les cendres éprouvent une sorte de liquefaction; elle coulent à travers le feu; à ce moment des ouvriers, armés de perches, renversent l'édifice et se mettent à battre les bûches avec des bâtons flexibles pour les incruster de ces cendres. Le sel,

(1) M. Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, tome II.

ainsi préparé, est enlevé des tisons à l'aide d'instruments de fer, et est livré directement au commerce. Cette description est à peu près celle qui a été envoyée par Linnée au docteur Mitchell et insérée dans les *Transactions philosophiques* en 1748.

Robert Douglas, pendant ses nombreux voyages en Suède et en Russie, y a vu pratiquer aussi la méthode suivante, fondée sur les mêmes principes : « On mèle dans une cuve des cendres de bois ou de plantes avec de la chaux vive ; on en tire, par le moyen de l'eau, une très-forte lessive, dans laquelle on met tremper des végétaux secs jusqu'à ce qu'il n'en puissent plus admettre dans leurs pores. On les brûle ensuite dans des fours préparés à ce dessein. Ces fours ont un tuyau qui communique avec l'air extérieur ; l'air s'y précipite, active le feu avec violence, et à mesure que le bois se fond au feu, il tombe en masses dures à travers la grille (1). »

L'auteur de l'article *POTASSE* du *Dictionnaire technologique* dit qu'il n'est pas à présumer que ces cendres puissent être livrées comme potasses. Home et bien d'autres nous apprennent que le produit ainsi fabriqué a cours dans le commerce sous le nom de *cashup*, *cassottes* ou *cassoudes*. Tout concourt à le faire admettre : Kirwan n'a trouvé, par once, dans ces matières, que 93 grains d'alcali et 357 grains d'une terre grisâtre, calcaire, insoluble ; l'aspect des cassoudes est bien aussi celui que doit donner un pareil genre de fabrication ; ce sont des masses noirâtres fondues. Il y a quelques années les blanchisseurs de batiste des environs de Valenciennes employaient encore les cassoudes, dans leur industrie, de préférence à tout autre alcali.

§ 3. *Préparation des cendres gravelées*. — Le nom de *cendres gravelées* était originairement affecté au produit de la combustion des lies de vin desséchées ; mais actuellement il s'applique à une matière alcaline, à la préparation de laquelle on fait concourir les marcs de raisins, les pépins, les sarments de vigne, etc. On comprendra sans peine le tort de cette substitution, en se rappelant que la lie est presque entièrement composée de tartre (bi-tartrate de potasse), qui, comme tous les sels à acides organiques, ne peut produire par sa décomposition au feu rien autre que du carbonate potassique.

La qualité du résidu est bien différente si on mèle à ces lies des parties de végétaux, à plus forte raison si on y ajoute du sable ou de la brique. Aussi le consommateur qui, par tradition, use des cendres gravelées, croyant employer la potasse la plus pure, manque complètement son but en s'adressant à la plus mauvaise de toutes. La sophistication, en général, s'explique par l'appât d'un lucre illicite ; mais celle des cendres gravelées est forcée ; la valeur du bi-tartrate qu'on peut extraire des lies est plus grande que celle de la potasse qu'elles fournissent. Voici, du reste, comment on doit procéder à cette fabrication.

On rassemble la lie, on la laisse reposer dans des tonneaux ; par décantation, on en sépare une sorte de vîmasse qui sert à faire du vinaigre ou de l'alcool ; puis on la comprime dans des sacs, de manière à lui faire perdre la majeure partie de son humidité. On achève la dessiccation en exposant les pains ainsi formés à l'ardeur des rayons solaires. La lie est bonne à brûler lorsqu'elle casse net et avec bruit. L'incinération s'opère soit en plein air, sur une terre bien battue, dans une enceinte faite en briques, sans mortier, soit dans des

(1) Home, *Essai sur le blanchiment des toiles*.

fourneaux fixes. Dans tous les cas, on commence la combustion à l'aide de menu bois, et lorsqu'elle est suffisamment active, on ajoute de temps en temps des pains de lie, jusqu'à ce que le four ou le fourneau soit convenablement rempli. 3,000 kilogr. de lie fournissent 500 kilogr. de cendres.

§ 4. *Fabrication de la potasse de mélasse.* — Il est une fabrication de potasse dont l'origine est toute moderne : c'est celle qui se pratique avec les mélasses provenant des sucreries indigènes. On doit à M. Dubrunfaut la première idée de cette application en grand, idée qui fut primitivement réalisée à Valenciennes.

Au moment où les développements qu'avait pris la fabrication du sucre de betterave étaient arrivés à leur apogée, à l'abri d'un droit protecteur, plusieurs usines avaient été créées pour utiliser les mélasses qui sont impropre, à cause de leur saveur désagréable, à se substituer à celles de canne. Ces usines transformaient la matière sucrée en alcool, et le résidu de la distillation, d'odeur infecte, était un produit dont le fabricant ne se débarrassait souvent qu'avec peine.

M. Dubrunfaut reconnaît que 100 kilogr. de mélasse, après l'extraction de l'alcool, pouvaient donner en outre 10 à 12 kilogr. d'un salin très-riche en alcali ; il prit un brevet pour s'assurer la propriété de cette découverte. L'alcalinité ordinaire des mélasses s'opposerait à la fermentation ; pour en retirer l'alcool avec profit, il est malheureusement nécessaire d'y ajouter une quantité variable d'acide sulfurique (1/2 à 1 1/2 p. 100), dont la présence diminue le degré alcalimétrique du salin qu'elles fournissent.

Le mode de fabrication que l'on suit généralement est celui-ci :

On neutralise d'abord les résidus de la distillation, *les vinasses*, par la chaux, ou en les mettant en contact avec les boues de potasse, de manière à compléter l'épuisement de ces dernières et à enrichir les liqueurs. On les évapore ensuite à feu nu jusqu'en consistance de sirop assez épais. La concentration terminée, on introduit le liquide dans un long four à réverbère, muni de portes latérales destinées à faciliter l'agitation de la matière et à retirer les produits fabriqués. La flamme du foyer, placé à l'une des extrémités, vient lécher continuellement la surface de la masse, qui bientôt entre en combustion en dégageant beaucoup de gaz inflammables. Lorsque ce dégagement a cessé, on tire le salin, qui est noir, charbonneux et peu sulfuré. Si on continue la calcination jusqu'à parfaite incinération, on obtient plus de sulfures, et le lessivage est rendu plus difficile en raison de la dureté de la matière, qui exige alors un broyage préalable. On comprend, du reste, que, suivant les débouchés de l'exploitation, il peut être avantageux de s'arrêter à la carbonisation, aussi bien que d'opérer une calcination complète.

Dans le nord de la France, où l'emploi le plus naturel serait dans l'atelier du savonnier, on est obligé d'avoir recours à une purification, parce que, indépendamment de la soude, les salins de vinasses contiennent beaucoup plus de chlorure que les potasses ordinaires du commerce. Dans l'établissement de MM. Hamoir, Dubrunfaut et C^{ie}, on prépare le produit charbonneux, on le lave par les moyens connus, et les lessives à 15° aréom., après avoir été caustifiées, sont évaporées jusqu'à 40°. A cette densité, tout le sulfate tombe pen-

dant l'ébullition, le chlorure de potassium se dépose par le refroidissement de la liqueur, et celle-ci sert ensuite à la préparation du savon mou.

Lorsqu'après la séparation des sels, sans caustification préalable, on amène les lessives à marquer 47 ou 48° à l'aréomètre, on voit se former à froid de volumineux cristaux bien déterminés : ce sont des prismes obliques rectangulaires. M. Dubrunfaut a reconnu que ce sel était un carbonate double à proportions définies, composé

de 1 atome de carbonate de potasse,
1 — de carbonate de soude,
12 — d'eau.

§ 5. *Fabrication de la potasse par le sulfate.* — Il ne sera peut-être pas hors de propos de mentionner ici les résultats obtenus dans un travail industriel que j'ai suivi pendant plusieurs mois, relativement à la fabrication du carbonate de potasse, par son sulfate. Sans tenir compte de la question économique, dont l'appréciation est subordonnée à la valeur momentanée de chacun des sels de potasse, je tiens à citer un fait que quelques chimistes ont révoqué en doute : c'est la possibilité d'appliquer à la fabrication de la potasse les procédés proposés par Leblanc pour la préparation de la soude artificielle (1).

En employant du sulfate de potasse contenant 10 pour 100 de matières étrangères, la craie du pays et la houille, ou le coke dans des proportions convenables, on a préparé une matière dont le titre brut était de 32,5 et 31° après désulfuration par le chlorate de potasse.

Ce rendement est certes très-satisfaisant, puisque la soude brute ne marque que 31 à 33°, et le pouvoir de saturation de cet alcali est bien plus considérable.

CHAPITRE III.

Composition des potasses.

Rendement des végétaux en cendres et en potasse. — Composition des cendres. — Composition des potasses. —
Leur purification. — Potasse caustique.

§ 1. *Rendement des végétaux en cendres et en potasse.* — On voit par la rapide description qui précède que les potasses se retirent presque exclusivement des cendres des végétaux ; il est donc indispensable, aux points de vue scientifique et industriel, de connaître le rendement des végétaux en cendres et celui de celles-ci en potasse.

Les différentes espèces végétales, les différents bois ne sont pas tous susceptibles de four-

(1) M. Dumas m'a appris que dans les Vosges les maîtres de verrerie utilisaient ainsi le sulfate extrait de leurs salins.

nir un alcali aussi abondant et aussi pur. Les anciens n'employaient pas indifféremment toute sorte de cendres ; ils choisissaient de préférence celles du chêne, du coudrier, des roseaux, de la vigne, de la fougère. Cette considération, peu importante dans les pays riches en forêts, acquiert un haut degré d'intérêt dans les contrées peu boisées où il importe de ne brûler que les plantes et les bois impropre à tout autre usage. On comprendra mieux l'utilité de cette étude si on se reporte par la pensée à l'époque du blocus continental, alors que la France, livrée à ses propres ressources, devait trouver dans son sein la potasse nécessaire pour suffire à une immense fabrication de salpêtre. C'est presque la nécessité du moment qui mit les premiers expérimentateurs à la recherche des plantes les plus convenables à la production du salin. L'attention une fois appelée sur ce point, bien des chimistes s'occupèrent du même sujet et fournirent au pays le fruit de leurs travaux. Je vais reproduire ici ceux dont j'ai eu connaissance ; en considération des renseignements suffisants qu'on y trouve, on voudra bien me pardonner les omissions involontaires que j'ai pu faire dans cette longue énumération.

La régie des poudres et salpêtres a publié une notice de laquelle je n'extrais que les données suivantes, applicables aux arbres forestiers.

Pour 400 livres de bois secs de	Produit en cendres.	Produit en salin.
Chêne.	1 livre 5 onces 5 gros 3 grains	2 onces 3 gros 50 grains.
Tremble.	1 3 6 4	1 1 45
Charme.	1 2 " 33	2 " 4
Hêtre.	9 2 62	2 " 51

Kirwan dit de se méfier de ces chiffres, parce qu'on n'a pas distingué le sulfate de l'alcali, ce qui était inutile du reste dans l'application à l'art du salpétrier, mais ce qui devient d'une grande importance lorsqu'on a en vue la production de la potasse. Il prétend que ses expériences n'ont pas le même défaut. Voici le tableau puisé dans son travail.

1000 livres de	Produisent en cendres.	Produisent en salin.	1000 livres de cendres ont donné en salin.
Tiges de maïs.	88,6	17,5	198
Grand soleil.	57,2	20	349
Sarments de vigne.	34	5,5	162,6
Buis.	29	2,26	166
Saule.	28	2,85	78
Orme.	23,05	3,9	102
Chêne.	13,5	1,5	111
Tremble.	12,2	0,74	61
Hêtre.	5,8	1,27	219
Sapin.	3,4	0,45	132
Fougère (en août).	36,46	4,25	116
Absynthe.	97,44	73	748
Fumeterre.	219	79	360

L'ingénieur Pertuis s'est aussi livré à de fort nombreux essais, dont il n'est malheureusement pas possible de retirer toute l'utilité que l'expérimentateur s'en promettait. Admettant, à tort, que la quantité de salin doit être proportionnelle à celle des cendres, Pertuis s'est contenté de brûler des plantes sans lessiver le produit de leur combustion, en sorte que de ses soixante incinérations on n'en peut citer que huit avec profit, parce que ce sont les seules dans lesquelles il ait dosé les sels solubles.

Noms des végétaux.	Produit en cendres.	Produit en salin.
Ortie commune.	10 ¹ 10 ⁰ 6g 8g	2 ¹ 8 ⁰ g 33g.
Chardon commun.	4 0 5 36	8 4 61
Fougère de bois.	5 0 1 0	10 " 9
Chardon des grains.	10 8 0 0	1 15 3 51
Glaieul à larges feuilles.	4 4 1 40	12 6 30
Glaieul à feuilles étroites.	2 15 4 0	6 5 32
Grand' junc de rivière.	3 13 5 24	11 4 36
Junc plumasseau.	4 5 3 "	8 1 3

La tendance du travail de Pertuis était de démontrer un fait antérieurement connu : que les plantes herbacées fournissent plus de cendres que les plantes ligneuses, et qu'elles doivent d'autant mieux servir à la fabrication du salin que la récolte en est plus facile, moins dispendieuse. Sous ce dernier rapport, son mémoire a rendu de véritables services. L'instruction détaillée que Vauquelin et Trusson publièrent dans le même temps, pour propager dans les campagnes la fabrication des salins par les plantes vulgaires, vint aussi aider à prouver que la France pouvait substituer facilement des produits indigènes à ceux que lui procurait l'étranger. M. de Saussure a, plus tard, fait justice de maintes conclusions que Pertuis avait en outre déduites de ses expériences, savoir : 1^o que les plantes brûlées sèches produisent moins que lorsqu'elles sont brûlées vertes; 2^o que le bois pourri produit moins de cendres que le bois sain; 3^o que les plantes brûlées à maturité produisent plus qu'avant ou après la maturité; 4^o que les végétaux fournissent en général d'autant plus de sels solubles qu'ils contiennent plus de cendres. Ce sont là des assertions qui doivent être modifiées.

M. Guillery, de Bruxelles, a eu l'occasion de faire constater dans les Vosges le rendement en salin de quelques cendres :

10 livres de cendres de genêt ont produit. . . .	2 livres 5 onces de salin.
10 — fougère.	3 — 5 —
10 — bruyère.	1 — 12 —
10 — racines de pin.	2 — 9 —
10 — paille de sarrasin.	4 — 3 —

M. d'Arcet a déterminé le degré alcalimétrique de plusieurs cendres ; voici les résultats moyens qu'il a obtenus (1) :

Cendres de bois pelard prises sous un four à réverbère. 10⁰,46

(1) *Annales de Chimie*, t. 79.

Cendres de charbon de bois brûlé dans un fourneau de coupelle.	110,6
— de bois neuf brûlé dans une cheminée ordinaire.	8,19
— — flotté —	4,35
— de fougère.	1,85
— de côtes de tabac préparé et encore humide.	2,85
— de mottes à brûler.	pas un atome d'alcali.
Tartre rouge brûlé.	17,8
— blanc.	20,35
Crème de tartre brûlée.	25
Le flux noir, mélange de 2 parties de tartre et 1 partie de nitre.	51
— blanc — de parties égales de tartre et de nitre.	60
Potasse du commerce.	de 45 à 49°

En 1810 Mathieu de Dombasle a essayé trente-deux espèces de plantes. Son mémoire est d'autant plus intéressant qu'il a appliqué la méthode de Descrozilles à l'appréciation de ses salins. Les principaux résultats sont (1) :

100 kilogr. de plantes sèches	Produit en cendres.	Produit en salin.	Degrés alcalimétriques.
Grand raifort.	10 ^k ,0	2 ^k ,3	11
Trèfle.	15	2,3	63
Paille de navette.	6,2	3	59
Tiges de pois.	8,1	1,8	63
Grande chicorée.	5,7	1,9	60
Betteraves.	10,4	5,1	62
Epinards.	11,6	6,2	64
Arroche.	13	4,5	59
Rhubarbe.	10,5	4,9	59
Pivoine.	12,5	3	46
Topinambour.	6,4	1,9	44
Tournesol.	6,2	1,8	44
Absynthe.	10,3	2,4	51
Fumeterre.	9,8	1,5	54
Potasse d'Amérique.	"	"	53
Salin de bois de chêne.	"	"	41
Cendres gravelées.	"	"	24
Cendres entières de betteraves.	"	"	30

Il est à remarquer que ce travail, adressé à la Société d'Encouragement, a été fait en vue de découvrir, pour l'industrie, une source nouvelle de potasse, et c'est à la betterave que Mathieu de Dombasle s'était attaché. De 400 kilogr. de cendres de feuille de betterave, il a obtenu 180 kilogr. de potasse calcinée. Selon M. d'Arcet cette potasse était aussi riche que

(1) *Journal de Pharmacie*, t. III.

les plus belles et les meilleures du commerce. Vauquelin, en vérifiant ces données, a trouvé que les cendres brutes marquaient 34° alcalimétriques et contenaient 40 1/2 pour 100 d'alcali; la potasse purifiée qu'on en retira renfermait 0,77 de carbonate de potasse pur et sec.

Plusieurs publications ont aussi été faites sur le parti avantageux que l'on peut retirer de l'incinération des fanes de pommes de terre; on a surtout annoncé qu'on obtenait, par leur emploi, des produits considérables. On est allé, dit M. Payen, jusqu'à conseiller de cultiver le *solanum tuberosum* seulement pour en extraire la potasse. Vauquelin a reconnu que les avantages que l'on avait signalés n'étaient pas constants, qu'ils étaient principalement subordonnés à la saison et à la nature du sol.

En 1820 M. Dartigues a fait, à la Société d'Encouragement, un rapport sur la culture des plantes potassifères. Il a étudié d'une manière toute spéciale celles qui peuvent être le plus productives, et a fourni un long tableau qu'on pourra consulter avec fruit pour savoir aux différentes phases de la végétation le rendement des plantes vulgaires en cendres et en salin, ainsi que le degré alcalimétrique (1).

Domenico Blenghini a recherché quel était le produit en salin du raisin. Pour 100 kilogr.

Le marc de raisin lui a donné	1,488 de salin.
autre.	1,339 —
Pellucide desséchée du raisin.	5,088 —
Rafles de raisin.	3,981 —
Pepins.	0,095 —

Enfin récemment, Angelo Abbene, en réponse à une question mise au concours par l'Académie de Turin, a fait, sur les moyens d'augmenter la production de la potasse dans le Piémont, un volumineux travail qui ne reproduit que les idées et les opérations de Pertuis, de Vauquelin et de Trusson en 1793. C'est ainsi qu'en juge M. Girardin dans le compte-rendu qu'il a imprimé dans le tome XXV du *Journal de Pharmacie*. On remarque cependant quelques résultats qu'il est bon de faire connaître :

100 kilogr. de plantes incinérées.	Produit en cendres.	Produit en potasse.
Dahlia en pleine floraison, avec feuilles.	7k,992	1k,998
Tiges de dahlia après la floraison.	4,457	0,360
Tubercules de dahlia.	9,916	1,344
Rameaux de platane.	2,305	0,230
— de robinia.	2,459	0,256
Feuilles de platane.	9,222	1,844
Rafles de raisin.	8,888	4,166
Sarments de vigne.	4,666	1,275

Abbene recommande particulièrement le sarrazin, le lilas, le tournesol, la topinambour. Nous avons déjà fait savoir que le sarrazin était presque le seul végétal producteur des po-

(1) *Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. XX, 1821.

tasses de *Podchinski*. Le sarrazin, très-cultivé en Basse-Normandie et en Bretagne, est aussi utilisé, dans ces provinces, à la fabrication de la potasse. Après la récolte, les fabricants de salin parcourrent les campagnes et vont acheter aux cultivateurs les cendres qu'ils ont préparées sur leurs terres. C'est ce qui se pratique aussi dans les départements du Nord pour les cendres d'œillettes et de colza. Le salin d'Iwuy (près Cambrai), dont la composition indiquée plus bas a été déterminée par M. Feneulle, est un produit préparé avec les cendres de ces deux plantes oléagineuses.

Les tableaux qui précèdent donnent les rendements en cendres et en potasse tels qu'ils ont été trouvés par l'exploitation en grand. MM. de Saussure, Berthier, Boussingault ont établi les chiffres que des expériences de laboratoire leur ont fournis.

Dans ses *Recherches chimiques sur la végétation* (1801), M. de Saussure a publié les résultats de nombreuses analyses, pleines d'intérêt, faites en vue de connaître les modifications que le terrain, l'âge de la plante, la nature diverse des organes apportent dans l'accumulation des substances minérales au sein du tissu organisé. Ses tableaux serviraient plus à élucider la question qui nous occupe, si la quantité de sels solubles s'y trouvait rigoureusement établie. La perte inévitable due à l'expérimentation est souvent assez forte, et, d'après l'auteur, elle doit être reportée sur les sels alcalins, parce que pendant l'incinération ceux-ci contractent, avec les terres et les phosphates terreux, une combinaison que la décoction ne peut détruire entièrement. Pour ne pas prendre sous ma responsabilité d'effectuer moi-même les approximations qu'il conseille, je ne ferai que transcrire la plus grande partie des rendements en cendres qu'il a fixés.

Il est bon toutefois de tenir note de l'observation de M. Boussingault, savoir : que les plantes n'ayant été desséchées qu'à + 25°, dans une étuve, n'ont pu perdre ainsi toute leur humidité, et que ces chiffres sont par conséquent trop faibles, relativement aux végétaux secs (1).

Bois de chêne séparé de l'aubier.	0,002
Aubier du même bois.	0,004
Branches de chêne écorcées le 10 mai.	0,004
Feuilles de chênes du 10 mai.	0,053
Feuilles de chênes du 27 septembre.	0,055
Écorces des branches.	0,060
Écorces du tronc (compris le liber et l'épiderme).	0,060
Liber de l'écorce précédente.	0,075
Tronc de peuplier sans écorce.	0,008
Feuilles de peuplier du mois de mai.	0,066
Écorces du tronc de peuplier.	0,072
Feuilles de peuplier du mois de septembre.	0,093
Bois de mûrier d'Espagne séparé de l'aubier.	0,007
Aubier du mûrier.	0,013

(1) Saussure, *Recherches chimiques sur la végétation*.

0001 ab Berthier		
Liber de l'écorce.	0,088	
Écorce de mûrier.	0,089	
Marrons en maturité le 5 octobre.	0,034	
Fleurs de marronnier le 10 mai.	0,071	
Feuilles du marronnier le 10 mai.	0,072	
Feuilles de marronnier le 23 juillet.	0,084	
Pois portant graines.	0,081	
Pois en fleurs.	0,095	
Semences de fèves.	0,033	
Plante de fèves portant graines.	0,066	
Plantes de fèves séparées des semences.	0,115	
Fèves en fleurs.	0,122	
Tournesol portant graines.	0,093	
Tournesol en fleurs.	0,137	
Plantes de froment un mois avant la floraison.	0,079	
Graines de froment.	0,013	
Paille de froment.	0,043	
Son.	0,052	
Graines de maïs.	0,010	
Tiges de maïs séparées des graines.	0,084	
Graines d'orge.	0,018	
Pailles d'orge.	0,042	
Graines d'avoine.	0,031	
Branches de pin dépouillées de feuilles, 20 juin.	0,015	
Feuilles de pin du Jura, 20 juin.	0,029	
Feuille de pin du Breyen, 20 juin.	0,029	
Feuilles de noisetier, mai.	0,061	
Feuilles de noisetier non lavées.	0,057	
Feuilles de noisetier du 22 juin.	0,062	
Feuilles de noisetier, septembre.	0,070	
Branches écorcées.	0,005	
Écories de branches.	0,062	
Bois de charme séparé de l'aubier.	0,006	
Aubier.	0,007	
Écories.	0,134	

M. Berthier détermina plus tard les quantités de cendres et de salin retirées de différentes espèces de bois (1). Ils ont été brûlés dans l'état où on les emploie, sans dessiccation forcée, et voici les chiffres qui résultent de ses expériences :

(1) Berthier, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, et *Essais par la voie sèche*, t. I. (1801)

Noms des Combustibles employés.	Quantités de cendres produites.	Produit de 1000 parties de cendres.	
		salin.	matières insolubles.
Bois de charme.	0,0265	0,189	0,811
Charbon de charme.	0,0300	0,172	0,789
Charbon de hêtre.	0,0330	0,160	0,820
Charbon de chêne.	0,0250	0,155	0,845
Bois de chêne.	0,0600	0,120	0,880
Écorces de chêne.	0,0500	0,150	0,750
Bois de tilleul.	5,0160	0,108	0,892
Bois de Sainte-Lucie.	0,0164	0,160	0,840
Bois de sureau à grappes.	0,0170	0,315	0,860
Bois d'arbre de Judée.	0,0157	0,190	0,810
Bois de noisetier.	"	0,254	0,846
Bois de mûrier de la Chine.	"	0,189	0,811
Bois de mûrier blanc.	0,0160	0,150	0,850
Bois de mûrier blanc.	"	0,250	0,750
Bois d'oranger.	"	0,096	0,904
Bois de chêne blanc.	"	0,075	0,925
Bois de bouleau.	0,0100	0,160	0,840
Bois de faux ébénier.	0,0125	0,315	0,685
Charbon de châtaignier.	"	0,146	0,854
Charbon d'aune.	"	0,188	0,812
Charbon de sapin.	"	0,257	0,743
Bois de sapin.	0,0083	0,500	0,500
Charbon de pin.	0,0124	0,136	0,864
Paille de froment.	0,0440	0,090	0,810
Fanes de pommes de terre.	0,1500	0,042	,958
Tanaisie.	"	0,290	0,710
Racine de tabac.	"	0,123	"

Nous devons à M. Boussingault le tableau suivant (1). Il fait voir la quantité de cendres fournie par les plantes qui entrent le plus communément dans nos cultures. La dessiccation a toujours été exécutée à 110°.

Substances desséchées à 110° C.	Cendres contenues.
Graines de seigle.	0,023
Graines de froment.	0,024
Tiges ligneuses de topinambours.	0,028
Pois jaunes.	0,031
Paille de seigle.	0,036
Graines d'avoine, pommes de terre.	0,040

(1) Boussingault, *Economie rurale*.

Substances desséchées à 110° C.	Cendres contenues.
Paille d'avoine..	0,051
Topinambours..	0,060
Betterave champêtre..	0,063
Paille de froment..	0,070
Navets..	0,076
Foin de trèfle rouge..	0,077
— de prairie..	0,090
Regain de foin de prairie..	0,100
Paille de pois..	0,113

Il est aisément de voir que tous ces résultats ne concordent pas entre eux ; le degré différent de dessiccation des matières brûlées, la difficulté de produire, dans certains cas, des incinérations parfaites, et surtout l'action si variable qu'exerce l'eau sur les cendres, suivant la quantité qu'on en emploie et sa température, sont des causes suffisantes d'erreur pour expliquer le manque de concordance que présentent les opérations de ces chimistes. Malgré de légères inexactitudes, il n'en ressort pas moins ces faits d'observation générale, déjà constatés par Bernard Palissy (1) : que les diverses parties d'un même végétal ne fournissent pas les mêmes proportions de cendres. Les feuilles et l'écorce en donnent beaucoup plus que les branches, celles-ci plus que le tronc, l'aubier plus que le bois. Les arbustes et les plantes herbacées laissent un résidu plus abondant que les plantes ligneuses.

Ces conclusions trouvent une facile explication par la connaissance des lois de la physiologie végétale. Il est bien démontré maintenant que les plantes n'ont pas la faculté de former la matière inorganique ; elles la reçoivent du dehors, et ce n'est que dans le sol qu'elles peuvent la puiser (2). L'eau de végétation introduite dans la plante, par les spongiolles des racines, y porte les sels que le terrain lui a cédés. Dans sa marche ascendante, la sève éprouve peu de modification ; mais dans les organes supérieurs et extérieurs s'effectue le phénomène de la transformation, la déperdition de l'eau. Cette eau, en s'évaporant, y laisse presque toutes les matières salines qu'elle tenait en solution. Voilà qui explique leur proportion plus grande dans ces organes, dans les feuilles et dans l'écorce.

(1) Höfer, *Histoire de la Chimie*, t. II, page 89.

(2) Indépendamment des engrains, des amendements, on sait que les roches désagrégées qui constituent la terre végétale renferment tous les éléments qu'on retrouve dans les cendres. Pour ne parler que des alcalis fixes, ils ont été indiqués à dose sensible dans les feldspaths, les micas, les pierres calcaires, dans les argiles, etc. Une analyse complète que j'ai faite, par l'acide fluorhydrique, d'une argile-marne verdâtre, faisant partie des assises inférieures de la grande formation de craie, m'a donné 0,04 de potasse avec les substances suivantes :

Eau.....	5,30
Carbonate de chaux..	17,30
Acide silicique.....	47,60
Alumine.....	19,95
Protoxyde de fer....	12,57
Potasse.....	4,05
Perte.....	0,23
	100,00

Une seconde considération rend compte de la quantité plus forte de cendres fournie par les plantes herbacées : c'est que celles-ci ont en général une végétation plus rapide, qu'elles ont par conséquent une plus grande force de succion ; en un mot, qu'elles absorbent et qu'elles évaporent davantage (1).

Puisque les plantes ne puisent que dans le sol les sels qu'on y trouve, que la constitution chimique de celui-ci est variable, il est logique de penser que le rendement et la nature des cendres ne sont pas les mêmes dans des terrains différents ; c'est ce que démontrent les analyses de MM¹. Berthier et de Saussure. Selon ce dernier, la qualité de l'engrais influe d'une manière encore plus prononcée. « Des plantes de même espèce venues sur du sable calcaire et sur du sable granitique, si elles ont été amendées avec le même fumier, contiennent des cendres semblables ; et les espèces différentes, bien que cultivées dans la même terre, ne renferment pas les principes de leur cendre dans le même rapport. » C'est que chaque plante s'empare des matières les plus favorables à sa végétation. On sait que la vigne, le tabac s'assimilent de préférence les sels de potasse ; la bourrache, la pariétaire se chargent de nitrate, et croissent avec plus de vigueur dans les terrains salpétrés ; les graminées absorbent la silice, les plantes maritimes ont besoin de chlorure de sodium pour que leur végétation soit vigoureuse, etc.

Ainsi, les quantités de cendres et de potasse varient dans des limites assez larges, suivant l'espèce botanique, suivant son état d'accroissement, suivant aussi les caractères du sol dans lequel elle a accompli sa vie végétative.

§ 2. *Composition des cendres.* — On doit pressentir, par les résultats et par les réflexions qui précédent, que la composition des cendres offrira des modifications non moins appréciables et dues aux mêmes influences. Tant de phénomènes complexes apportent des changements dans la nature des cendres, qu'on ne peut considérer que comme renseignements généraux les résultats que nous devons à des analystes aussi consciencieux qu'habiles, à MM. Berthier, de Saussure, Boussingault. — Voici les tableaux qu'ils nous ont donnés :

BERTHIER (2). — *Essai par la voie sèche.* (Tome 1, page 268.)

	Fougère.	Paille de froment.	Préle.	Bruyère.	Tanaisie.	Observations.
Sulfate de potasse.	0,007	0,004	0,120	0,050	0,033	La fougère a été récoltée dans les sables quartzés des environs de Nemours.
Chlorure de potassium	trace.	0,032	0,114	0,012	0,090	
Carbonate de potasse.	trace.	trace.	trace.	0,068	0,167	
Potasse combinée à la silice.	0,130	0,130	0,130	0,130	0,130	
Silice.	0,730	0,715	0,508	0,375	0,165	La fougère, dans une terre forte, calcaire, à Puiselet près de Nemours.
Carbonate de chaux.	0,248	0,096	0,062	0,280	0,434	La préle a été analysée par M. Braconnier.
Sulfate de chaux.	0,010	0,023	0,022	0,130	0,100	La bruyère a été récoltée près Nemours.
Phosphate de chaux.	0,005	0,005	0,030	0,010	0,002	La tanaisie a été prise dans un jardin dont le sol est sablonneux.
Magnésie.	0,005	0,005	0,014	0,007	0,002	
Oxyde de fer.	0,005	0,005	0,004	0,004	0,002	
— de manganèse.	0,005	0,005	0,004	0,004	0,002	

(1) De Candolle, *Physiologie végétale*.

(2) Je n'ai pas voulu abréger le tableau le plus saillant de M. Berthier, celui qui représente d'une manière détaillée la composition de vingt-huit espèces de cendres de bois. Je regrette que son étendue m'ait empêché de le reproduire : il sera facile à tout le monde d'en prendre connaissance dans le XXXII^e vol. des *Annales de physique et de chimie*, ou dans le 1^{er} vol. des *Essais par la voie sèche*.

Composition des matières analysées par M. de SAUSSURE.

Plantes ou partie de la plante d'où provient la cendre.	Phosphate terreaux.	Phosphate de potasse.	Sulfate de potasse.	Chlorure de potassium.	Carbonate de potassium.	Carbonate terreaux.	Silice.	Oxydes métalliques.	Perte.
Fruit du marronnier.	0,120	0,280	réuni au chlor.	0,030	0,510	0,050	0,005	0,003	0,002
Plantes de fèves de marais en fleur.	0,150	"	0,120	0,572	0,050	0,020	0,005	0,003	0,083
La même, séparée de graines.	0,060	?	0,920	0,140	0,310	0,375	0,028	0,007	0,060
Graines de fèves.	0,259	0,439	0,020	0,009	0,225	"	"	0,005	0,022
Paille de froment.	0,062	0,050	0,020	0,030	0,125	0,010	0,615	0,010	0,078
Graines choisies de froment.	0,445	0,320	traces.	0,002	0,150	"	0,005	0,002	0,076
Son de froment.	0,465	0,300	"	0,002	0,140	"	0,005	0,002	0,086
Paille de maïs.	0,050	0,097	0,013	0,025	0,590	0,010	0,180	0,005	0,030
Graines de maïs.	0,036	0,475	0,002	0,003	0,140	"	0,010	0,001	0,083
Paille d'orge.	0,078	"	0,035	0,05	0,160	0,125	0,170	0,005	0,022
Graine d'orge avec sa balle.	0,325	0,092	0,015	0,003	0,180	"	0,355	0,003	0,027

Composition des cendres provenant des plantes récoltées à Bechelbronn.

(BOUSSINGAULT. — *Économie rurale*, t. II, p. 527.)

Substances qui ont donné des cendres.	ACIDES				Magnésie.	Potasse.	Soude.	Silice.	Oxyde de fer, alumine, etc.	Charbon, humidité, perde.
	Carbonique.	Sulfurique.	Phosphorique.	Chlore.						
Pommes de terre.	13,4	7,1	11,3	2,7	1,8	5,4	51,5	traces	5,6	0,5
Betteraves champêtres.	16,1	1,6	6,0	5,2	7,0	4,4	39,0	6,0	8,0	2,5
Navets.	14,0	10,9	6,1	2,9	10,9	4,3	33,7	4,1	6,4	1,2
Topinambours.	11,0	2,2	10,8	1,6	2,3	1,8	44,5	traces	13,0	5,2
Froment.	"	1,0	47,0	traces	2,9	15,9	29,5	traces	1,3	2,4
Paille de froment.	"	1,0	3,1	0,6	8,5	5,0	9,2	0,3	67,6	1,0
Avoine.	1,7	1,0	14,9	0,5	3,7	7,7	12,9	"	53,3	1,3
Paille d'avoine.	3,2	4,1	3,0	4,7	8,9	2,8	24,5	4,4	40,0	2,1
Trefle.	25,0	2,5	6,3	2,6	24,6	6,3	26,6	0,5	5,3	0,3
Pois.	0,5	4,7	30,1	1,1	10,1	11,9	35,3	2,5	1,5	traces
Haricots.	3,3	1,3	26,8	0,1	5,8	11,5	49,1	"	1,0	traces
Fèves.	1,0	4,6	34,2	0,7	5,1	8,6	45,2	"	0,5	traces

S'il n'est malheureusement pas permis d'envisager ces données comme l'expression invariable de la composition des cendres de chaque plante, ces nombreuses analyses n'en démontrent pas moins qu'elles sont formées des mêmes éléments unis dans des proportions différentes.

Toutes les cendres renferment donc des sels solubles dans l'eau et des sels insolubles. Ceux-ci se composent des acides carbonique, phosphorique et silicique, de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer et de manganèse. Les sels alcalins sont formés par la combinaison des acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, silicique, avec la potasse (oxyde de

potassium), et avec la soude (oxyde de sodium). Ces corps ne préexistent pas tous dans le tissu organisé. Les carbonates sont presque toujours produits par le fait même de l'incinération; ils sont le résultat de la transformation des sels à acides organiques, ou de la décomposition des nitrates en présence du charbon. Les sels qu'une forte chaleur n'altère pas, tels que les chlorures, phosphates, etc., se retrouvent dans l'état où ils existaient dans la plante vivante.

§ 3. *Composition des potasses.* — Quoi qu'il en soit de ces explications rationnelles, on doit retrouver, dans les potasses du commerce, les mêmes matières que l'analyse a signalées dans les sels solubles des cendres. Aussi les tableaux qui viennent d'être reproduits peuvent-ils fournir de bonnes indications. Cependant, ils ne font pas connaître la composition des potasses, parce qu'un seul végétal ne concourt pas uniquement à leur production, qu'on y emploie les bois de plusieurs essences, et que le terrain exerce aussi une influence bien marquée sur leur nature.

A l'exception de ce que nous a laissé Vauquelin, les ouvrages de chimie ne fournissent que peu de renseignements sur les quantités relatives de chacun des éléments constitutifs du produit qui nous occupe. Il faut toutefois avoir égard à cette observation que ce qu'il appelle potasse réelle est considéré de nos jours comme un hydrate contenant, selon M. Darcey, 0,73 d'eau. Par respect pour les œuvres d'un aussi grand maître, je ne me permettrai pas de modifier ses chiffres, bien que cette opération eut été utile pour pouvoir établir une comparaison entre ses résultats et ceux que je vais communiquer.

Composition des potasses d'après Vauquelin.

NOMS DES POTASSES.	Potasse réelle.	Sulfate de potasse.	Muriate de potasse.	Résidu insoluble.	Acide carbon. et eau.
Quantité employée, 1552 parties.					
Potasse de Russie. . .	772	65	5	56	254
— d'Amérique. . .	857	154	20	2	119
— perlassé. . .	754	80	4	6	308
— de Trèves. . .	720	165	44	24	199
— de Dantzick. . .	603	152	14	79	304
— des Vosges. . .	444	148	510	34	304?

Je suis heureux de pouvoir donner ici quelques documents inédits, puisés dans un rapport d'expertise que j'ai été appelé à faire avec M. Evrard, ingénieur civil, professeur de chimie, et M. Feneulle, pharmacien, fabricant de sucre. Ce travail commun, qui a eu principalement pour but de nous faire connaître la proportion de soude contenue dans les potasses normales, dans celles que la cupidité n'a pas dénaturées, a été effectué sur des échantillons pris à des sources authentiques. J'indiquerai plus loin les procédés analytiques qui ont été suivis; je me bornerai maintenant à faire observer que le degré alcalimétrique se rapporte à la potasse humide. La quantité d'eau, portée dans la deuxième colonne, est celle qu'une dessiccation complète enlève à 100 parties de potasse du commerce. Les pro-

portions de résidu insoluble, d'oxydes de potassium, de sodium, et d'acides indiquées, correspondent à 100 parties de potasse complètement sèche. Les chiffres qui représentent la composition *moyenne* de toutes les variétés d'une même espèce n'ont pas été calculés, mais sont le résultat de l'analyse d'une liqueur formée de la réunion de toutes les autres. Il n'a pas été possible de déterminer la perte occasionnée par la calcination dans les potasses d'Amérique, parce que l'acide carbonique qu'elles absorbent pendant l'opération vient troubler les résultats. Nous n'avons pas cru utile de doser les acides phosphorique et carbonique, ni la chaux.

Tableau indiquant la composition des diverses espèces de potasses.

Degrés alcalimétrique.	Perte de 100 parties de potasse à la calcin- ation.	En 100 parties de matière sèche.				
		Résidu insoluble dans l'eau.	Oxyde de potas- sium (potasse).	Oxyde de sodium (soude).	Acide sulfu- rique.	Acide chlorhy- drique.
Potasse de Toscane prise à Valenciennes.	54,00	6,60	0,55	61,64	1,86	
— (Valenciennes).	56,20	10,80	0,54	63,72	1,70	
— (Paris).	58,00	7,04	0,96	62,98	4,57	
— (Lille).	56,60	4,48	0,77	61,74	2,41	
Toscane; moyenne.	56,60	7,28	0,70	62,59	1,89	6,64 0,50
Russie — (Valenciennes).	49,50	9,84	1,00	62,37	4,44	
— (Paris).	56,50	—	1,35	—	—	
— (Valenciennes).	56,20	3,75	2,24	61,20	1,95	
— (Paris).	52,70	—	—	—	—	
— (Paris).	51,80	8,72	1,25	64,36	0,63	
Podchinski (Paris).	49,40	—	—	—	—	
— (Paris).	53,20	10,08	0,79	62,00	2,20	
Russie; moyenne.	53,15	8,82	1,32	63,31	2,14	7,05 1,11
d'Amérique — (Paris).	57,25	—	1,53	64,07	2,23	
— (Valenciennes).	56,50	—	—	—	4,29	
— (Valenciennes).	56,40	—	—	9,38	59,47	2,96
— (Paris).	61,5	—	—	—	—	
— (Id.).	50,2	53,9	—	2,41	60,53	4,61
— (Id.).	50	—	—	—	—	
— (Lille, n° 1).	55	—	—	—	—	
— — n° 2).	56,2	53,3	—	3,36	59,85	3,54
— — n° 3).	48,8	—	—	—	—	
— (Paris, 2 ^e sorte).	—	—	—	—	—	
— (Id. — Id).	59	—	—	3,57	59,85	3,38
d'Amérique; moyenne.	55,00	—	3,35	59,84	3,43	7,04 3,98
perlasse — (Paris).	51,20	8,15	0,20	59,26	4,04	
— (Id.).	62,00	2,40	0,41	61,48	3,40	
— (Id.).	55,50	—	0,32	65,92	0,91	
— (Id.).	52,20	—	0,25	64,60	1,06	
— (Id.).	55,00	—	0,31	64,15	1,37	
Moyenne.	54,40	4,56	0,46	62,05	1,42	6,91 1,87
des Vosges Paris.	31,60	5,34	2,80	56,04	2,69	18,79 4,71
de mélasse de M. Feneulle.	56,25	—	—	53,04	10,70	1,02 11,43
— d'une citerne de distillerie.	59,70	—	—	50,82	13,58	1,37 9,61
— mélangée.	60,00	—	—	49,74	14,16	1,96 8,87
Salin d'Iwuy purifié.	36,50	—	—	48,33	41,48	7,44 16,54

Ce tableau montre une grande analogie de composition entre toutes les diverses espèces de potasses exotiques. Les proportions de leurs éléments ne varient que dans des limites assez étroites pour les produits d'un même ordre, de qualité supérieure. La soude (oxyde de sodium) s'y rencontre dans toutes, en proportions du reste assez faibles, mais la présence de cette base dans les potasses n'en est pas moins démontrée et établie d'une manière irréfragable. La constatation de ce fait, encore peu connu, est des plus importantes pour la question des falsifications, puisque jusqu'ici on aurait pu considérer comme entaché de fraude un produit naturel.

Descroizilles, M. Berthier avaient depuis quelque temps indiqué la soude dans les cendres des végétaux ; c'était dire que les potasses en retenaient ; mais leurs résultats, sous ce rapport, étaient passés presque inaperçus. La présence de cette base dans les potasses normales est, du reste, chose fort compréhensible, quand on songe que la plupart des terrains doivent en contenir. Ne sait-on pas que les engrains portent avec eux sur la terre des quantités assez fortes de sel sodique (1) ? Le feldspath albite (2), certaines variétés d'argile, les pierres calcaires (3) renferment aussi de la soude en proportion notable.

Il est donc facile de remonter à l'origine de la soude dans les potasses ; mais à quel état de combinaison s'y trouve-t-elle ? c'est un point plus difficile à résoudre. En remarquant dans le tableau précédent la relation que présentent l'oxyde de sodium et l'acide chlorhydrique, on sera cependant porté à croire qu'elle y entre à l'état de chlorure. M. Berzélius commande cette interprétation de l'autorité de son nom, en signalant dans les potasses le sel marin (4). Cette indication n'a qu'une valeur purement théorique ; car, dans les divers

(1) Les cendres de fumier de ferme contiennent, en 100 parties, d'après M. Boussingault, potasse et soude, 7,8, *Economie rurale*, t. II, page 333.

Les sels des excréments humains ont, d'après Berzélius, la composition suivante :

Carbonate de soude.....	29,4
Chlorure de sodium.....	23,5
Sulfate de soude.....	11,8
Phosphate ammoniaco-magnésien.....	11,8
— de chaux.....	23,5
	100,0

D'après le même auteur, dans 100 parties d'urine humaine il y a :

Sulfate de potasse.....	0,37
— de soude.....	0,32
Phosphate de soude...	0,29
Chlorure de sodium...	0,45

(2) L'albite de Finlande a donné 11,01 de soude en 100 parties.

— de Fimbo —	10,05	—
— de Zœblitz —	9,98	—
— d'Arendal —	9,40	—

Traité minéral, Beudant, t. II, page 109.

(3) M. Kuhlmann, *des Efflorescences des murailles*, Mémoires de la Société royale de Lille, 1840, page 26.

(4) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. III, page 414.

usages des potasses, la soude agit toujours comme carbonate; c'est une considération qu'il ne faut pas perdre de vue; quelle que soit la forme sous laquelle elle existe, de chlorure ou de sulfate, en vertu de doubles décompositions, elle apparaît toujours comme alcali titrant dès que la potasse est dissoute. De là on doit logiquement conclure, en se rapportant aux chiffres du tableau précédent, que 4 degrés alcalimétriques doivent être moyennement attribués à la soude.

En résumé, les potasses du commerce peuvent être considérées comme des mélanges, à proportions variables, de potasse caustique (hydrate de potasse) ou carbonatée, avec le sulfate de potasse, le chlorure de potassium et le carbonate de soude. Comme corps accessoires on y rencontre la silice, l'alumine combinées à la potasse libre, l'acide phosphorique, la chaux, et les oxydes de fer et de manganèse, qui les colorent en rouge et en bleu. Dans les produits de qualité inférieure on trouve de plus du sulfure dû à la décomposition du sulfate par le feu en présence de matières organiques; dans certaines variétés, du cyanure alcalin produit par la calcination des matières azotées avec une base puissante (1). En général, les potasses dites d'Amérique sont caustiques, les autres sont carbonatées. Toutes, lorsqu'on les traite par l'eau, laissent un résidu plus ou moins abondant de matières insolubles, parmi lesquelles figurent l'alumine et la silice que l'acide carbonique de l'air précipite en partie de leurs combinaisons.

§ 4. *Purification des potasses.*— Lorsque les potasses sont employées comme carbonate, il est quelquefois nécessaire de les purifier, d'en séparer le chlorure et le sulfate. Cette séparation s'effectue avec assez d'exactitude en formant des solutions à 50 ou 52° de l'aréomètre; à cette densité le carbonate déliquescents est presque seul dissous; les autres sels se déposent. On arrive à ce résultat par différents moyens: soit en plaçant la potasse dans un endroit humide, dans des entonnoirs de verre, et recueillant la liqueur qui s'en écoule (huile de tartre par défaillance); soit en la couvrant de son poids d'eau et décantant après un contact suffisamment prolongé; soit enfin en évaporant, dans une bassine d'argent, jusqu'à 50°, une dissolution préalablement filtrée.

Cette méthode ne fournit pas cependant de carbonate de potasse chimiquement pur; il retient obstinément du chlorure et du silicate. Dans les laboratoires, on le prépare à l'état de pureté, tantôt en calcinant le bitartrate de potasse seul, tantôt en décomposant au rouge le nitrate par le charbon, tantôt en déterminant la déflagration d'un mélange de nitre et de bitartrate de potasse. On pourra recourir aux traités spéciaux pour n'omettre dans ces préparations aucune des précautions sans lesquelles le produit n'a pas une pureté parfaite.

§ 5. *Potasse caustique.*— Pour fortifier l'alcali, comme disaient les anciens, on employait, principalement en Égypte, la chaux brûlée. La même opération se pratique encore de nos jours, dans le but d'enlever l'acide carbonique à la potasse et de rendre ainsi l'alcali plus

(1) C'est surtout dans les potasses de betteraves que le cyanure est abondant; lorsqu'elles ont absorbé un peu d'humidité à l'air, et qu'on les chauffe, elles produisent un dégagement d'ammoniaque très-prononcé; c'est sans doute à la présence de ce sel en décomposition que les potasses doivent leur odeur et la propriété de noircir lorsqu'on les calcine après les avoir dissoutes.

apte à contracter de nouvelles combinaisons. Geber, Albert-le-Grand ont décrit la préparation de la potasse caustique comme elle se fait aujourd'hui dans les savonneries (1).

Deux moyens conduisent au même résultat : dans les fabriques de savon mou du département du Nord on caustifie à froid l'alcali ; dans les pharmacies on agit à l'aide de la chaleur. On réussit également par l'un et l'autre modes, pourvu qu'on ait soin de déterminer la réaction dans des liqueurs suffisamment étendues (2), parce que la chaux n'agit qu'à la condition d'être dissoute et l'eau n'en prend que 1/770 de son poids.

Obtenue à froid ou à chaud, la liqueur contient les sels qui préexistaient dans la potasse mise en expérience. Pour la purifier il suffit de la concentrer jusqu'en consistance sirupeuse et de la traiter par de l'alcool fort ; la chaux en excès, le chlorure, le sulfate sont précipités. Par décantation et évaporation de la solution alcoolique on obtient l'hydrate de potasse à un degré de pureté satisfaisant. Il ne retient plus qu'un peu d'acide carbonique enlevé à l'air pendant la concentration. C'est le produit que les chimistes emploient sous le nom de potasse à l'alcool.

(1) Horfer, *Histoire de la Chimie*, pages 320 et 365.

(2) Descrozilles.

(1) C'est un procédé qui est toujours en usage dans les fabriques de savon ; mais il présente des difficultés dans l'application, car il faut faire faire à la chaux une décomposition dans l'eau de mer, et il faut faire faire à l'eau de mer une décomposition dans la chaux.

(2) Pour purifier l'alcool, comme disent les savonneries, on emploie l'acide sulfurique.

suppose que l'industrie soit dans l'état où elle se trouve actuellement. Il convient de faire une distinction entre les deux sortes de potasse, celle qui est destinée à l'industrie et celle qui est destinée à l'usage domestique.

Il existe deux sortes de potasse dans le commerce, à savoir : 1^{re} les potasses industrielles, destinées à l'industrie chimique et à l'industrie métallurgique ; 2^{me} les potasses domestiques, destinées à l'usage domestique.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

Appréciation de la valeur des potasses.

La valeur des potasses doit être appréciée différemment suivant les usages auxquels on les destine. Le savonnier, le blanchisseur n'utilisent que l'hydrate et le carbonate qu'elles renferment ; ils tiendront fort peu compte du sulfate, qui sert parfaitement au fabricant d'alun. Le salpêtrier pourra leur accorder une valeur proportionnelle à l'oxyde de potassium qu'elles contiennent, parce que son industrie lui permet d'enlever cette base à toutes les combinaisons dans lesquelles elle est engagée. Cependant l'estimation ne doit pas être réglée rigoureusement d'après les quantités réelles de matière utile ; il y a des cas où les substances étrangères commandent une diminution du prix. Il est donc essentiel, pour les différents arts, d'avoir sous la main des moyens qui puissent facilement indiquer les proportions de sulfate, de chlorure, de carbonate que ce produit commercial contient en quantités variables.

Le sulfate de potasse, le chlorure se trouvent isolément dans le commerce, et leur prix de vente est toujours inférieur à celui des potasses ; en sorte qu'il est rare qu'on aille chercher la base dans ces dernières, lorsqu'on peut la prendre aux premières ; pour le blanchissement des toiles on a généralement recours maintenant à un alcali plus profitable et moins coûteux, la soude. Aussi n'est-ce guère que dans l'usine du fabricant de savon mou, dans les verreries, chez le chamoiseur et dans les fabriques de produits chimiques que se consomme toute la potasse qui nous vient de l'étranger.

§ 1. *Alcalimétrie.* — Il y a longtemps que les industriels, ceux-là qui ne se laissent pas guider en aveugles par la routine, ont réclamé des procédés qui leur permettent d'évaluer les potasses qu'ils achètent. Home, Kirwan, Richter, Berthollet, Riffault, Vauquelin, Descroizilles ont successivement fourni leur contingent à la science et aux arts ; M. Gay-Lussac vint couronner l'œuvre.

Home fit des recherches pour s'éclairer sur la composition des différentes matières employées de son temps par les blanchisseurs. Il se servait d'esprit de nitre étendu de 6 parties d'eau, et, en opérant sur 1 gros de substance, il jugeait approximativement de la valeur en alcali par le nombre de cuillerées à café ajoutées jusqu'à ce qu'il ne fit plus d'efferves-

cence. Il exprimait la richesse par le degré de propriété *anti-acide*, et savait fort bien que cette expérience ne pouvait être décisive qu'autant qu'on s'était assuré préalablement de l'absence du carbonate de chaux (1).

Kirwan chercha plus tard à apprécier la quantité d'alcali utile dans les mêmes substances par la précipitation comparative produite avec le carbonate de potasse et la matière à essayer dans une dissolution d'alun. Le précipité, lavé, recueilli, calciné, indiquait la dose d'alcali (2).

Pour déterminer le prix des cendres, la régie des poudres et salpêtres en faisait faire une solution en proportions constantes, dans laquelle on plongeait un aréomètre. Ce moyen, qui pouvait être un indice pour les salpêtriers, est illusoire dans l'alcalimétrie, puisque l'instrument est aussi bien affecté par les sels neutres que par les alcalis titrants.

Richter, dans des travaux plus applicables à la science qu'au commerce, avait déjà cherché à estimer les forces respectives des alcalis par la quantité d'acide qu'ils neutralisent. Berthollet (3) suivit une méthode semblable, plus directe que celle de Kirwan, et l'acide chlorhydrique qu'il employa aurait pu conduire à des résultats parfaits, s'il en avait bien connu la nature, et s'il avait adopté, comme Kirwan, le carbonate pour base de ses essais. M. d'Arcey dit que la préférence donnée à l'hydrate préparé par l'alcool a introduit dans ces expériences une source d'erreurs d'autant plus grande qu'elle s'applique aux substances qui dominent dans les composés dont il s'agit de fixer les proportions.

Vauquelin, en partant aussi de la capacité de saturation, s'attacha à l'acide nitrique, et parvint à donner au mode suivi par Home une précision dont il était bien éloigné. Il se servait d'acide à 20° aréométriques de la densité de 1,165. Après avoir établi la quantité de cet acide nécessaire à la neutralisation d'un poids connu de potasse à l'alcool, qui était son type, son point de départ, il déduisait, de la quantité d'acide absorbée dans des conditions semblables, la proportion d'alcali contenu dans la potasse essayée (4).

Riffault obtenait des résultats concordants avec ceux de Vauquelin, en employant le nitrate de strontiane. Il avait reconnu que 102 gr. d'une solution formée de 1 partie de ce sel sec (34 gr.) et de 2 parties d'eau (68 gr.) étaient entièrement décomposés par 20 gr. de potasse à l'alcool. Sa solution était mesurée dans un tube gradué en 100 parties égales, en sorte qu'en en versant dans la potasse dissoute jusqu'à cessation de précipité, on avait directement en centièmes la quantité *totale* d'alcali existant dans la potasse. Dans une seconde opération, il neutralisait 20 gr. de la même potasse par l'acide nitrique, et y mêlait de sa solution de strontiane. Il avait par là la quantité de potasse combinée à l'acide sulfurique. La différence avec le premier résultat représentait l'alcali libre ou carbonaté.

Je ne prétends pas rappeler ici toutes les tentatives dirigées dans le même but. On finit enfin par reconnaître que le principe de la capacité de saturation était immuable; on s'y

(1) Home, *Essai sur le blanchiment des toiles*, traduit de l'anglais, 1762.

(2) *Annales de Chimie*, t. XVIII.

(3) *Recherches sur l'affinité*.

(4) *Annales de Chimie*, t. XI.

arrêta, et on donna la préférence à l'acide sulfurique. Tant qu'on se servit de poids, l'essai, assez long, pouvait être considéré comme une véritable analyse.

Descrozilles fit donc une notable amélioration en substituant la mesure des volumes à la pesée. Comme il aurait été trop difficile de s'arrêter à la saturation exacte en employant de l'acide concentré, on trouva convenable de l'étendre d'eau. Descrozilles forma sa liqueur dite *d'épreuve* de manière à ce qu'elle contint par litre 100 gr. d'acide pur. C'est là l'unité tout à fait arbitraire qu'il fixa. Il en prenait le volume dans une éprouvette à pied, divisée en 100 demi-centimètres cubes; le 0 de l'échelle était placé à la partie supérieure, de sorte qu'en lisant le nombre de divisions absorbées on avait immédiatement le *titre alcalimétrique*. Les 100/2 c. c. représentant 5 gr. d'acide, on opérait sur un poids d'alcali égal, aussi de 5 gr. Le point de neutralisation était déterminé par la coloration que la liqueur fait prendre à la teinture de tourne-sol ou au sirop de violettes.

§ 2. *Titre pondéral.* — Toute la difficulté de l'opération réside dans l'appréciation du moment où la saturation est parfaite. M. Gay-Lussac a proposé quelques changements qui rendent la méthode de Descrozilles plus rationnelle et plus aisée.

Il a conservé pour acide normal celui qu'avait conseillé son devancier; mais, au lieu de prendre, comme lui, 5 gr. de potasse, il n'en prend que 48^{gr},807, quantité rigoureuse pour saturer les 5 gr. d'acide concentré, si la potasse était absolument pure et anhydre. D'après cela, une potasse essayée sous le poids de 48^{gr},807 renferme autant de centièmes d'oxyde de potassium qu'elle aura exigé de divisions de l'instrument. Voici le résumé des manipulations à suivre, selon M. Gay-Lussac.

On a soin de former une qualité moyenne de la matière que l'on veut essayer, en prélevant des échantillons dans toutes les parties de la masse. On en pèse 48^{gr},07, que l'on fait dissoudre dans une quantité d'eau telle que le volume en soit de 1/2 litre ou 500 c. c. Ce volume est mesuré dans une éprouvette longue et étroite, sur laquelle se trouve une marque indiquant cette capacité. La dissolution faite, on laisse la liqueur s'éclaircir; puis, à l'aide d'une pipette graduée, on en prend le dixième, ce qui correspond à 48^{gr},807 de potasse dissoute. Cette mesure de liqueur est introduite dans un vase à précipiter avec un peu de teinture de tournesol. Là on la décompose par l'acide d'épreuve; pour cela, on se sert d'une burette divisée en 100 demi-centimètres cubes, et remplie d'acide jusqu'au 0. De la main droite on verse de la liqueur dans la solution de potasse, à laquelle la main gauche imprime continuellement un mouvement giratoire, et on continue rapidement ainsi jusqu'à ce que la couleur bleue ait viré au rouge vineux. A cette époque on ralentit l'affusion d'acide, et dès qu'en tombant il ne produit plus d'effervescence on ne le verse plus que par deux ou trois gouttes à la fois. On a soin de remuer avec une baguette de verre après chaque addition, et de faire un trait avec la baguette sur une bande de papier de tournesol. Tant que la liqueur ne renferme pas un excès d'acide sulfurique, les traits rouges repassent peu à peu au bleu, mais, dès qu'il y a excès, la liqueur prend la teinte pelure d'ognon, et les traits rouges persistent sur le papier. Pour que cette réaction se manifeste, il faut qu'il y ait trois gouttes d'acide libre, en sorte que la neutralité existe à moins trois gouttes, du moment où la saturation est sensible. On doit donc retrancher du nombre de centièmes vidés autant de

1/4 de centième (en supposant que le nombre de gouttes d'acide ajouté chaque fois forme 1/4 de centième) qu'il y a de traits rouges persistants, plus un. Le restant sera le *titre pondéral* de la potasse cherché ; c'est-à-dire que ce chiffre exprimera le nombre de kilogr. d'oxyde de potassium pur qu'elle renferme au quintal.

La coutume, prise dans le commerce d'user de la méthode de Descroizilles, fait qu'on entend encore par *titre ou degré alcalimétrique* la quantité de base qui sature 1 kilogr. d'acide sulfurique concentré. Toute la différence, dans l'opération qui vient d'être décrite, est d'opérer sur 50 gr. de potasse au lieu de 48^{gr},07 ; il est facile, par le calcul, de ramener le degré alcalimétrique au titre pondéral.

La soude a un pouvoir de saturation plus grand que la potasse ; pour avoir son *titre pondéral* on ne devrait en prendre que 31^{gr},85. Puisqu'elle neutralise plus d'acide, elle donne plus de degrés alcalimétriques ; 100 kilogr. de potasse pure, ne saturant que 96 kilogr. d'acide, ne contiennent conséquemment que 96^{gr}, tandis que 100 kilogr. de soude en contiennent 156,96 (1). On doit comprendre par là l'énorme augmentation de titre dû à la soude, quand cette base existe accidentellement ou à dessein dans les potasses.

M. Wittstein a signalé (2) plusieurs inconvénients attachés à l'emploi de l'acide sulfurique dans l'alcalimétrie. Il reproche à l'acide à 66^o de n'être pas de l'hydrate simple, de contenir 23,1 d'eau au lieu de 18,3, et d'exiger une balance très-exacte pour l'évaluation de son poids. Il croit obvier à ces défauts en le remplaçant par l'acide tartrique, *chimiquement pur*. L'expérience prononcera, sans doute, sur la valeur de cette substitution, qui ne me paraît pas irréprochable. Ne faut-il pas encore beaucoup de soins pour préparer l'acide tartrique pur, et en chasser exactement l'eau de cristallisation sans que sa constitution soit altérée ?

§ 3. *Détermination du sulfate*. — Si la détermination de l'alcali titrant est la chose la plus importante dans l'estimation des potasses, elle ne suffit pas, dans tous les cas, comme on a pu le remarquer en commençant ce chapitre. Vauquelin l'avait fort bien senti, puisqu'il gratifia les négociants des moyens de tenir compte du sulfate et du chlorure qu'on y trouve. Ses procédés sont ceux de M. Gay-Lussac, avec la différence immense pour le manipulateur qu'on juge maintenant du volume au lieu du poids.

Les notions de chimie les plus élémentaires apprennent que les sels de baryte, que ceux d'argent sont les meilleurs réactifs pour le dosage de l'acide sulfurique et du chlore ; c'est à eux qu'on a eu recours. On sait que le chlorure de barium précipite l'acide sulfurique du sulfate en une poudre blanche insoluble. Si on prépare une solution de chlorure de barium telle qu'elle soit entièrement décomposée par un volume égal d'acide sulfurique normal, le nombre de centièmes qu'on en emploiera pour décomposer le sulfate de 4^{gr},807 de potasse acidulée par l'acide nitrique ou chlorhydrique exprimera le nombre de kilogrammes de potasse combinés à l'acide sulfurique au quintal. Cet essai se pratique sans doute moins qu'il le mérite, à raison du temps qu'il exige.

(1) M. Gay-Lussac.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3^e série, t. II, page 425, et *Journal de Chimie médicale*, 2^e série, t. IX, page 140.

Le chlorure est en proportion bien minime dans les potasses ordinaires du commerce ; on n'est pas dans l'habitude de le doser ; cependant on y parviendrait avec la plus grande facilité en précipitant, par une solution de nitrate d'argent titrée, 4^{er},807 de potasse sursaturée d'acide nitrique, en adoptant le mode suivi dans les essais des matières d'argent par la voie humide.

CHAPITRE II.

Falsifications.

§ 1. *Falsifications par l'eau, le sable, les sels.* — Si les consommateurs de potasses usaient des moyens que nous venons sommairement d'indiquer, leurs intérêts gagneraient sans doute beaucoup à cette pratique, et, la fraude par la soude exceptée, ils seraient avertis de la mauvaise nature des matières qui peuvent leur être préjudiciables. Le carbonate et l'hydrate de potasse sont déliquescents, c'est à-dire qu'ils enlèvent de l'humidité à l'air. Le poids des potasses peut être considérablement augmenté par cette cause ; c'est là une altération souvent involontaire dont on sera rarement dupe. Des matières insolubles, de la brique, du sable, de la terre, peuvent être ajoutées aussi dans le but d'accroître frauduleusement le poids. Ces ruses sont trop grossières pour tromper l'acheteur expérimenté. Il suffit, du reste, d'une dessiccation dans le premier cas, d'une filtration dans le second, pour être éclairé sur la valeur du produit. Il n'en est plus de même quand l'augmentation du poids est due à l'addition de sel marin ou de sulfate de soude ; ces sels se dissolvent et ne sont pas visibles par ce moyen ; les négociants reconnaissent le sel marin dans les potasses d'Amérique, sans doute lorsqu'il est en grande quantité, par l'aspect que présente la cassure ; ils disent apercevoir des petits cristaux cubiques bien tranchés. L'alcalimètre est plus sûr, et trop peu employé ; par l'indication d'un titre faible il empêcherait, dans toutes ces circonstances, le coupable de tirer profit de ses manœuvres.

§ 2. *Falsification par la soude.* — L'opération n'est plus aussi simple, quand il s'agit de l'adultération par la soude. Cet alcali, en raison de son bas prix relativement aux potasses, sert parfaitement les falsificateurs. Il possède une capacité de saturation plus grande, en d'autres termes, renferme plus de degrés alcalimétriques sous le même poids ; ses propriétés négatives, à l'égard des réactifs, rendent sa présence difficile à constater pour les chimistes eux-mêmes ; tout concourt à encourager et à protéger cette blâmable spéculation. L'origine de cette substitution est du reste moins immorale qu'on pourrait le croire. La soude, indépendamment de sa valeur inférieure, présente sur la potasse des avantages incontestables dans l'art du blanchiment. Lorsqu'on chercha à l'introduire dans les fabri-

ques, les préjugés la repoussèrent; on fut obligé, pour faciliter son admission, de lui donner l'aspect des potasses fondues d'Amérique, ou des potasses perlées de Dantzig; on fabriqua, en un mot, les *potasses factices*. Maintenant qu'elle est généralement admise, on ne se contente plus de la vendre avec l'étiquette qu'elle mérite, on l'introduit frauduleusement dans les potasses destinées aux arts d'où elle n'est pas proscrite, où elle n'est pas un obstacle inurmontable, une source d'insuccès. Là elle passe quelquefois inaperçue; mais si elle se glisse ailleurs, elle occasionne des pertes dont on ne se rend pas toujours compte, parce qu'on n'a pas pu vérifier la qualité de l'alcali mis en œuvre.

CHAPITRE III.

Dosage de la soude dans la potasse.

§ 1. *Procédés pour l'évaluation rigoureuse de la soude.*— Le chimiste, qui veut estimer les proportions de soude et de potasse mélangées, hésite entre plusieurs procédés qui exigent tous une certaine dose d'habileté manuelle, des réactifs plus ou moins précieux, et d'une précision souvent douteuse. Car il ne suffit pas qu'un moyen analytique réussisse dans les mains de celui qui l'a préconisé, avec certaines précautions que la pratique fait connaître: on peut arriver à des résultats exacts par des procédés fort incommodes du reste.

L'incertitude que présente le chlorure de platine est connue depuis longtemps; aussi M. Berzélius a-t-il proposé l'emploi du chlorure platinico-sodique. Par cette substitution les chances d'erreurs sont amoindries, mais non annihilées. En outre, la soude ne peut pas être prise à la balance; ce n'est que par différence qu'on la détermine, et lorsqu'elle est en minime quantité dans le mélange, son évaluation ne peut pas être bien rigoureuse. Cette dernière considération a engagé M. Feneulle, dans l'analyse qu'il fit de quelques potasses du commerce, à se servir de chlorure platinique simple, en se tenant, autant que possible, éloigné de toutes les conditions défavorables. Voici le résultat des observations que j'ai été conduit à faire avec M. Evrard sur les autres moyens proposés pour l'évaluation de la soude.

Le peu de confiance que nous nous croyions autorisés à accorder au chlorure de platine nous engagea à soumettre à nos investigations la méthode fondée sur la capacité différente de saturation des deux bases, et qui consiste à transformer les sels alcalins en sulfates neutres, à en prendre le poids, et à doser ensuite l'acide sulfurique. L'expression algébrique $\frac{1,282 B - S}{0,433}$, dans laquelle B désigne la somme des bases, S l'acide, donne la valeur de la potasse. Une soustraction fait connaître la soude.

Des expériences directes, faites sur des mélanges en proportions connues de sulfate de potasse et de chlorure de sodium purs ; nous démontrèrent qu'on arrive par ce moyen à une exactitude très satisfaisante, lorsque les deux alcalis sont en quantité presque égale, mais que les résultats sont fautifs lorsque l'un des deux domine beaucoup sur l'autre.

Nous avons cherché à contrôler cette méthode par la pesée de l'un des deux sels alcalins ; nous avons ainsi été amenés à faire l'essai de l'acide perchlorique indiqué par Serullas.

L'acide perchlorique forme avec la potasse une combinaison insoluble dans l'alcool ; celle qu'il forme avec la soude s'y dissout facilement : c'est sur ces propriétés qu'est fondée son application à l'analyse.

Quand on agit sur les chlorures, on conseille l'emploi du perchlorate d'argent ; lorsque les bases sont combinées à l'acide sulfurique, on regarde comme plus avantageux de se servir de perchlorate de baryte. Dans l'un et dans l'autre cas, on sépare par l'eau chaude le perchlorate de potasse du précipité argentique ou barylique ; on évapore à sec les eaux de lavage ; on reprend par l'alcool, qui laisse le perchlorate de potasse. Ce dernier sel, transformé en chlorure par calcination, indique le poids de la potasse. La soude est dosée aussi à l'état de chlorure lorsqu'on s'est servi de sel d'argent, mais à l'état de sulfate lorsqu'on a dû précipiter l'excès de baryte par l'acide sulfurique.

Le degré de l'alcool à employer dans cette opération n'est généralement pas précisé par les auteurs. Serullas, H. Rose, Lassaigne demandent de l'alcool fort ; plus récemment M. O. Henry a spécifié l'alcool à 32° (1).

Voilà les indications que l'on puise aux meilleures sources ; voyons si ces données sont exactes, si elles conduisent à la vérité.

Dans l'application de ces procédés au mélange de sulfate de potasse et de soude, nous avons eu d'abord l'occasion de reconnaître que l'alcool à 32 (85°) dissout assez de perchlorate de potasse pour donner lieu à des erreurs graves ; 50 cubes en prennent à froid 0,025. La constatation tardive de cette propriété a eu pour nous la fâcheuse conséquence de nous forcer à reprendre plusieurs analyses longues et minutieuses.

Veut-on doser la potasse ? voici les difficultés que l'on éprouve : par l'eau distillée, même bouillante, on ne parvient jamais à séparer totalement le perchlorate de potasse du sulfate de baryte. Celui-ci, calciné, retient toujours du chlorure de potassium. En outre, veut-on effectuer dans le creuset de platine la transformation du perchlorate en chlorure ? il se produit une déflagration tellement vive que des quantités notables de chlorure sont volatilisées. Cette perte nous a paru inévitable ; elle n'était pas moins marquée lorsque nous opérions la calcination sans séparer le sulfate de baryte, dans l'espoir que la réaction se ralentie par l'interposition d'un corps étranger.

Nous ne devions plus songer, d'après ces observations, à doser immédiatement la potasse (2). Nous étions d'autant plus disposés à recourir à l'évaluation directe de la soude

(1) *Journal de Pharmacie*, 1839, page 268.

(2) On croirait peut-être éviter les deux causes de perte que nous avons signalées après le traitement par l'alcool, en décomposant le résidu, le mélange de sulfate de baryte et de perchlorate de potasse, par l'acide sulfurique.

qu'il est toujours plus avantageux de s'attacher au corps qui se trouve en moindre quantité. Nous avons fort heureusement reconnu, après quelques essais infructueux, qu'on pouvait, par l'alcool anhydre, dépouiller complètement les perchlorates de soude et de baryte de perchlorate de potasse ; 50 c. c. cubes n'en dissolvent que des traces inappréciables.

Nous avons obtenu la composition de la plupart des potasses consignée dans le tableau en adoptant la marche suivante :

Chacun des échantillons qui nous ont servi de types avait été pris le plus souvent sous nos yeux dans toutes les parties d'une barrique. Son poids s'élevait quelquefois jusqu'à 2 kilogrammes ; nous le pulvérisions en totalité, nous en pesions 50 grammes.

Cette quantité de matière était dissoute dans l'eau distillée ; nous séparions par le filtre le résidu insoluble, et la liqueur était étendue de façon à former un demi-litre ; par la méthode usitée, nous en prenions le degré alcalimétrique.

50 cent. cubes (une pipette) de cette solution étaient ensuite délayés dans trois fois autant d'eau distillée ; nous évaporions à siccité une pipette de ce nouveau mélange. Le résidu nous représentait par conséquent la potasse sèche de 1,25 de potasse du commerce. Nous la transformions en sulfate par l'addition d'acide sulfurique très-étendu, en évitant les projections. La liqueur était concentrée, chauffée fortement dans une capsule de porcelaine pour chasser l'excès d'acide, et, dans un creuset de platine, les sulfates étaient réduits à l'état neutre par la vapeur du carbonate d'ammoniaque. Ces sulfates étaient pesés, puis nous en prenions seulement 0gr,5, quantité qui nous a paru suffisante. Nous les dissolvions dans l'eau distillée, et nous les décomposions à l'ébullition par un excès de perchlorate de baryte ; l'évaporation était continuée jusqu'à siccité. Le résidu était repris par l'alcool anhydre, qui enlève exclusivement les perchlorates de soude et de baryte. La liqueur alcoolique filtrée était évaporée à sec, le résidu repris par l'eau additionnée d'acide sulfurique, et, après avoir séparé par filtration le sulfate de baryte produit, il ne restait plus qu'à évaporer la solution de sulfate de soude, et à peser ce dernier sel neutralisé préalablement dans une atmosphère d'ammoniaque.

Sans avoir expérimenté sur l'acide antimonique récemment proné, nous ne voyons pas de procédé plus rigoureux. Le poids du sulfate de soude représente bien minutieusement toute la soude contenue dans la matière analysée. Ce poids défalqué de la pesée des sulfates neutres donne le sulfate de potasse, d'où l'on déduit la potasse totale sans avoir égard à ses combinaisons primitives. Le titre alcalimétrique, ramené au titre pondéral, indique la proportion d'alcalis titrants, et si de plus nous prenons le chlore et l'acide sulfurique, tous les renseignements sont là pour établir la nature chimique du produit. Il est bien permis de ne pas tenir compte de la chaux qui vient s'ajouter au sulfate de soude en quantité si minime que la balance ne saurait l'apprécier.

Nous nous plaisons à croire qu'en suivant ponctuellement cette méthode une personne initiée aux manipulations chimiques obtiendra de ses expériences toute la précision dési-

rique étendu ; mais, outre qu'on s'exposerait aux projections en opérant sur une quantité un peu forte, on dissoudrait peut-être un peu de sulfate de baryte à la faveur d'un excès d'acide.

rable. Il suffit, du reste, de comparer les résultats de l'analyse moyenne des potasses de Toscane avec la moyenne calculée pour juger du degré d'exactitude que nous avons atteint.

La moyenne calculée de l'oxyde de potassium est de	62,52
Expérimentalement elle a été trouvée.	62,59
Oxyde de sodium, par calcul.	1,88
— — — — — par expérience.	1,89

Nous sommes loin de prétendre qu'on ne puisse arriver au même but par d'autres voies, et plus rapidement ; mais, j'ai cru faire une chose utile, en publiant ici le fruit de nos recherches sur ce sujet.

§ 2. *Procédés à l'usage du commerce, proposés jusqu'ici pour l'évaluation de la soude.* — Les détails dans lesquels on vient d'entrer prouveront surabondamment que de pareils moyens ne répondent pas aux besoins journaliers du commerce ; s'ils pouvaient être appliqués, il en serait de même des autres procédés moins rigoureux basés sur les propriétés différentes des bitartrates, fluosilicates ou carbazotates alcalins, procédés que le chimiste emprunte quelquefois, mais qui réclament encore un laps de temps considérable et une main éprouvée aux manipulations. « Les seuls procédés connus (en janvier 1843), dont on « pourrait faire usage en pareil cas, offrent encore des difficultés, et surtout donnent des « résultats peu concluants. »

C'est le jugement qu'en porte la Société de Pharmacie de Paris, dans son programme de 1843. « On a proposé, y est-il dit, de transformer l'alcali en acétate, et de séparer les deux « bases l'une de l'autre au moyen de l'alcool à 53° ; mais M. O. Henry a prouvé depuis « longtemps que cette séparation n'a pas la netteté suffisante. On a proposé encore de saturer l'alcali par l'acide sulfurique, et de faire cristalliser, le sulfate de soude devant se « faire distinguer aisément par sa forme et son efflorescence ; mais l'expérience prouve que « les deux sels cristallisent ensemble, et laissent l'expert dans l'embarras. Quelques personnes ont recours au procédé que M. Gay-Lussac a donné pour reconnaître les proportions d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, procédé qui « consiste, comme on le sait, à déterminer l'abaissement de température produit pendant « la dissolution des deux sels. L'essai de la potasse consiste à transformer les alcalis en chlorures, et à opérer sur ceux-ci ; mais le résultat ne saurait être concluant tant que l'on « n'aura pas apprécié l'influence des chlorures et des autres sels que les potasses contiennent. Enfin, dans ces derniers temps, M. Girault a proposé de transformer l'alcali en iodure, d'évaporer et de calciner au contact de l'air ; l'iodure de sodium est changé en « carbonate de soude, qui se distingue par sa forme cristallisée, et que l'on peut isoler par « l'alcool. Cette méthode a besoin d'être soumise à de nouvelles expériences ; en tout cas, « elle ne paraît pas propre à la détermination de la proportion de la soude. »

Les travaux assez nombreux envoyés au concours n'ont pas été divulgués ; jusqu'à M. A. Nthon (mai 1844), la question est restée dans le même état pour le monde scientifique.

Ce chimiste s'est livré à des recherches assez nombreuses sur ce sujet. En se fondant

sur la capacité différente de saturation des deux bases et sur l'emploi de l'alcalimètre, il donne d'abord des calculs qui ne supportent pas le plus léger examen quant à l'application aux potasses du commerce, bien qu'ils puissent être utiles s'il s'agissait d'un mélange de carbonates de potasse et de soude purs. La même observation s'applique, encore d'après lui, au cas où l'on voudrait calculer la proportion de soude contenue dans une potasse par l'augmentation du poids qui a lieu dans une atmosphère d'acide carbonique, ou par la perte de poids que produirait l'expulsion de l'acide carbonique par un acide plus énergique.

Il a recherché ensuite s'il ne serait pas possible d'opérer la séparation en transformant les carbonates alcalins de la potasse à examiner en bicarbonate, et séparant alors, à l'aide d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée, le bicarbonate de soude formé du bicarbonate de potasse. Mais il n'a obtenu que de mauvais résultats, qu'il s'explique par l'impossibilité de transformer les alcalis à l'état de bicarbonate dans une dissolution de bicarbonate de soude. Après trois jours d'introduction d'acide carbonique dans la liqueur, la réaction était encore alcaline.

En se basant sur ce fait que le carbonate de potasse ne prend pas d'eau de cristallisation, que la soude anhydre en absorbe au contraire une quantité considérable, M. Anthon chercha encore à déterminer la quantité de soude en estimant la proportion d'eau nécessaire pour réduire un poids constant de potasse dans un état de bouillie tel que, même après un long temps, elle ne se solidifiât pas davantage. Il conclut de ses essais qu'avec de l'habitude on peut encore faire des erreurs de 2 à 3 pour 100, et que, si ce procédé ne peut suffire au chimiste, il peut, à cause de sa grande facilité d'exécution, servir aux négociants. Je me permettrai de faire observer, sans expérimentation, que le commerce aurait grand tort d'avoir foi en ce moyen, car il n'indique que la soude introduite à l'état de carbonate anhydre, cas le plus fréquent, il est vrai, puisqu'en l'ajoutant on a en vue d'augmenter le titre; mais il laisse passer inaperçus le sel marin et le sulfate de soude, qui s'ajoutent souvent dans le seul but d'augmenter le poids.

M. Anthon, trouvant cependant que l'inexactitude de son procédé et que le temps qu'il exige sont des obstacles sérieux, pousse encore plus loin ses investigations et s'arrête enfin à la méthode suivante, croyant la question complètement résolue pour l'industrie.

On pèse deux fois 100 grains de la potasse à examiner; on essaye les premiers 100 grains par le procédé ordinaire d'alcalimétrie; on note la quantité de carbonate de potasse correspondante au degré trouvé (1); puis on fait dissoudre les seconds 100 grains dans huit à dix fois leur poids d'une solution saturée de bitartrate de potasse; on filtre; on ajoute de l'acide tartrique pulvérisé en quantité nécessaire (2) pour transformer en bitartrate tout l'alcali qui se trouve dans la potasse (potasse ou soude, ou toutes les deux à la fois carbonatées ou caustiques). Ceci fait, on verse dans le flacon une solution saturée de bitartrate de potasse, en quantité convenable (6,400 grains) pour tenir en solution

(1) Un tableau annexé au mémoire épargne tout calcul, en donnant les quantités de carbonate de potasse correspondante à chaque degré de l'alcalimètre.

(2) Un deuxième tableau montre en regard de chaque degré la dose d'acide tartrique à ajouter.

le bitartrate de soude. Après avoir fait dissoudre le bitartrate ainsi produit, en élévant la température, on le laisse cristalliser, et on ramène la température où elle se trouvait au commencement de l'expérience. Alors on rassemble le dépôt dans un tube de trois pieds de longueur et de cinq lignes de diamètre. Ce tube est gradué en 100 parties, de manière que chaque division correspond à 1 centième de carbonate de potasse. Lorsque la poudre cristalline est suffisamment tassée, on lit sur l'échelle le nombre de centièmes de carbonate de potasse pur contenu dans la potasse examinée; en décalquant ce nombre du nombre de centièmes indiqués par l'alcalimètre, on trouve la soude (1). »

Si j'ai bien compris, je ne m'explique pas que M. Anthon n'ait pas reconnu à son procédé le défaut qu'il signale si bien dans l'emploi du chlorure de platine et de l'acide perchlorique, c'est-à-dire d'indiquer non-seulement la potasse titrante, mais celle unie au chlore et à l'acide sulfurique. Des expériences directes lui auraient sans doute démontré l'inexactitude évidente du moyen qu'il propose; car il faut admettre, ou bien que le sulfate, le chlorure ne sont pas dissous par la liqueur saturée de bitartrate de potasse, en présence d'alcali, ou bien qu'ils ne sont pas doublement décomposés par le bitartrate de soude, hypothèses également fausses, également contraires aux faits. Alors on est forcé de reconnaître que la potasse du sulfate et du chlorure, prise dans le tube mesure pour du carbonate, empêchera souvent de voir la soude, alors même qu'elle y serait à forte dose. On prévoit la possibilité de former un mélange de carbonate de soude, de sulfate et de chlorhydrate de potasse, en proportions telles que, par l'essai de M. Anthon, la soude fût invisible.

Cette méthode est donc essentiellement défectiveuse; c'est la conviction que, de prime abord, je m'en étais formé; mais les précautions dont l'auteur s'était entouré pour constater les imperfections des procédés sur lesquels il avait d'abord porté son attention me rendirent défiant de moi-même et me firent craindre d'émettre un faux jugement. Aussi ai-je fait quelques essais, qui, tout en me confirmant dans ma première pensée, me donnèrent l'occasion d'observer un fait intéressant. J'avais cru d'abord devoir vérifier si le sulfate, le chlorhydrate de potasse sont solubles dans une solution saturée de bitartrate de potasse, ne remarquant pas qu'il y avait en présence du carbonate, par contre formation de tartrate neutre; c'est une complication que je n'avais pas prévue. Quoi qu'il en soit, j'essayai, dis-je, de dissoudre le sulfate de potasse dans une solution saturée de bitartrate; il y disparaît complètement, mais après quelques secondes d'agitation il se fait un précipité grenu plus abondant que le volume du sulfate ajouté. Dans la crainte que cette précipitation ne dût être attribuée à la chaux que la crème de tartre retient quelquefois, j'ai employé le chlorure de potassium pur avec le même résultat. Dans l'un ou l'autre cas il y a de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dans la liqueur filtrée. Quelle est la réaction qui se produit? S'il se faisait un tartrisulfate analogue au tartrate borico-potassique, le nouveau composé ne serait que plus soluble. Il faut chercher ailleurs l'interprétation de ce phénomène: on la trouverait peut-être dans le peu de solubilité du bitartrate, solubilité si faible qu'elle l'oblige à céder sa place à tout autre sel. C'est un fait que je me propose d'éclaircir.

(1) Un troisième tableau annexé au mémoire fait connaître, par chaque centième de différence, la proportion de soude.

§ 3. Nouveaux moyens de reconnaître la quantité de soude contenue dans les potasses du commerce. — Je ferais volontiers grâce au lecteur des tentatives malheureuses que j'ai faites avant d'arriver au terme de mes opérations, si je ne considérais comme utile de compléter l'historique de la question. Il est toujours bon de connaître les points inabordables d'un sujet, et souvent des résultats négatifs peuvent conduire à de grandes découvertes.

La première idée qui me dirigea vers cette étude était fondée sur l'espoir de trouver un acide qui formât avec la soude et avec la potasse des sels que l'on pût aisément séparer, acide qui fut ensuite exactement précipitable de sa combinaison sodique par un agent approprié. Par la quantité d'acide uni à la soude on aurait connu celle de la base. J'avais espéré tenir la clef d'un procédé nouveau dans les propriétés qu'on assigne aux deux chlorures. Selon M. Dumas, le chlorure de potassium est insoluble dans l'alcool; d'après M. Thénard le chlorure de sodium est soluble dans l'alcool de 0,875 de densité. Toutes mes conditions eussent bien été remplies en raison de la facile appréciation du dépôt du chlorure d'argent; mais l'alcool, qui dissout le chlorure de sodium, enlève aussi le chlorure de potassium.

Malgré les présomptions défavorables je me suis rejeté sur les sulfates. A $+5^{\circ}$ C. les sulfates de soude et de potasse sont complètement insolubles dans l'alcool à 80°; à $+33^{\circ}$ ils sont également insolubles dans l'alcool à 81°,5; mais ils se dissolvent, en quantité notable, et différemment, dans l'alcool à 55° C.; le sulfate de soude y est de beaucoup plus soluble, surtout si on opère à $+33^{\circ}$ C. Enfin la séparation n'a pas la netteté désirable.

Il est indispensable qu'on n'opère que sur un mélange de deux substances toutes les fois qu'on veut doser un corps par différence, en retranchant, du poids total de matière analysée, le poids que l'expérience a déterminé pour l'un des deux. Cette donnée n'a pas besoin de démonstration. Pour déduire la soude de cette manière, par la connaissance de l'oxyde de potassium, il faut qu'il n'y ait qu'un seul acide uni aux deux alcalis, c'est-à-dire un seul genre de sels. On a vu que les potasses du commerce n'ont pas une composition aussi simple. La méthode de M. Anthon pourrait être bonne si elle était appliquée aux deux carbonates réunis. A moins donc qu'on ne veuille entreprendre de tenir compte de l'oxyde de potassium combiné aux acides chlorhydrique et sulfurique, on ne doit pas songer à trouver la quantité de soude par la précipitation de la potasse. Le sulfate et le chlorhydrate de potasse céderaient toujours leur base à l'acide précipitant; il ne resterait en solution que du sulfate et du chlorhydrate de soude, et le poids ou le volume représentant l'oxyde de potassium serait exagéré.

Cette conviction acquise, je dus chercher à estimer directement la soude. C'était chose regardée comme impossible jusqu'au travail de M. Fremy sur l'acide antimonique, et, de l'aveu de cet habile chimiste lui-même, ce réactif présente beaucoup d'inconstance dans son emploi; il y aurait témérité à croire à ses indications. Je ne vis d'abord d'autre moyen d'arriver à mon but qu'en forçant la base à se déposer à l'état de combinaison saline d'une solution saturée du même sel, et je m'arrêtai au sulfate.

Voici comment j'établissi la succession des opérations:

On pèse 25 grammes de la potasse à essayer; on la couvre d'eau et on la décompose avec précaution par de l'acide sulfurique, en ayant soin, si on dépasse, de neutraliser l'acide par

le carbonate d'ammoniaque; puis on ajoute un excès de sulfate de potasse en poudre. On agite souvent la liqueur, jusqu'à ce que la température, qui s'était élevée par la réaction, soit descendue à 12 degrés centigrades, ou au-dessous. Alors on filtre et on forme un volume déterminé, 300 centimètres cubes, par exemple, en lavant le dépôt et le filtre avec une solution saturée de sulfate de potasse.

Dans la liqueur claire ainsi obtenue, on fait dissoudre un poids de soude anhydre reconnu nécessaire pour opérer la saturation complète de 300 cent. cubes de solution de sulfate de potasse pur, à la température à laquelle se fait l'expérience. On chauffe faiblement au bain-marie pour faciliter la dissolution du sulfate sodique.

Il ne s'agit plus ensuite que de ramener à la température primitive; si la soude existe dans la substance analysée, elle se dépose à l'état de sulfate, et le volume de ce sel, mesuré dans un tube gradué, indique la proportion de soude.

Cette marche, suivie scrupuleusement, fournit des renseignements suffisamment exacts pour le commerce. En la pratiquant sur des mélanges à proportions connues, je n'ai jamais trouvé d'erreur de plus de 2/100; mais, pour obtenir ce degré d'exactitude, il faut user de beaucoup de soins dans les diverses opérations, et surtout dans l'appréciation de la température. Il ne sera pas inutile d'entrer dans quelques détails pour bien faire comprendre la nécessité de suivre à la lettre les indications précédentes.

1^o On recommande de neutraliser parfaitement la liqueur, pour que la solubilité des sels soit constante, qu'elle ne soit pas modifiée suivant les influences acide ou alcaline.

2^o On sature de sulfate de potasse, parce que l'expérience m'a démontré que la solubilité du sulfate de soude n'était pas la même dans l'eau pure et dans l'eau chargée de ce sel. La différence de solubilité due à cette influence est trop grande pour que la proportion variable de base dans la potasse n'empêche pas d'arriver, sans cette pratique, à l'évaluation de la soude. En opérant ainsi qu'il est dit, on se place toujours dans les mêmes conditions, et l'essai peut être concluant.

3^o On agite fréquemment la liqueur pour vaincre la force d'inertie des molécules et obtenir une saturation exacte. Sans cette précaution, on court le risque, comme M. Poggiale l'a très-bien fait remarquer (1), d'avoir des liquides qui restent sursaturés ou qui n'atteignent pas la saturation, suivant que la température a été plus élevée ou qu'elle n'a pas dépassé le degré thermométrique adopté pour l'expérience.

4^o On conseille d'opérer en dessous de + 12° C., parce que la solubilité du sulfate de soude croît inégalement avec la température, et que, par chaque degré du thermomètre, la différence devient considérable lorsqu'on se rapproche de + 33° C. La quantité de sulfate anhydre nécessaire pour saturer les 300 cent. cubes de solution de sulfate de potassé a été déterminée pour quelques degrés de l'échelle.

Elle est à + 7 de 29gr,3
à + 8 de 31gr

(1) *Annales de Chirurgie et de Pharmacie militaires.*

Elle est à $+ 9$ de 33^{gr} dans l'après-midi et dimanche et le matin à $+ 10$ et 35,3 l'après-midi et le matin. Les deux dernières fois le matin de 10 était un peu plus à $+ 11$, 38 de l'après-midi à 11 à l'après-midi.

Comme, en expérimentant sur 25 gr. de potasse, $\frac{1}{10}$ de soude (oxyde de sodium) est représenté par 57 centigrammes de sulfate anhydre, on comprend la nécessité de prendre minutieusement la température au moment de rassembler le dépôt, puisqu'un demi-degré du thermomètre peut faire une erreur de 1 à 2 centièmes. L'observation serait bien plus difficile et le résultat bien incertain si, par l'abaissement d'un degré, la quantité de sel sodique qui dût se déposer était de 6 ou de 10 gr. Voilà pourquoi on doit se tenir plutôt en dessous de $+ 12^{\circ}\text{C}$, et pour remplir cette condition, il faudra, en été, opérer dans une cave, ou environner les vases d'eau de puits.

5^e La mesure du sel offre un avantage : c'est qu'une faible proportion de soude est représentée par un volume assez fort de sulfate cristallisé. Le tube qui m'a servi à l'apprécier a un diamètre intérieur de 0^m,012, et chaque centième de soude, ou 0^{gr},25, y occupe une hauteur de 0^m,012. Si on agissait sur 50 grammes ou même sur 100, ce qui ne peut avoir d'inconvénient tant que le sulfate de soude formé trouve à se dissoudre dans les 300 cent. cubes de liquide, chaque centième jaugerait une capacité double ou quadruple, et la sensibilité du procédé serait manifestement accrue. On n'a pas besoin de faire observer que, dans ces conditions, l'addition de sulfate de potasse devient inutile.

Comme on le voit, la série des opérations se compose des manipulations les plus simples : pesée, solution, neutralisation, filtration, saturation, et appréciation de température et de volume. L'expérience n'exige l'emploi d'aucune substance rare, ni d'instrument d'un prix élevé. Il ne faut avoir à sa disposition que de l'acide sulfurique ordinaire, du sulfate de soude anhydre et du sulfate de potasse ; un vase à précipiter, un thermomètre divisé, un ballon à fond plat marqué d'un trait sur son col à 300 centimètres cubes de capacité, et enfin un tube que chacun pourrait graduer soi-même. Ce tube est adapté à un bouchon qui s'ajuste sur le ballon.

ESSAI DES POTASSES PAR LE NATROMÈTRE.

Sans la difficulté d'entretenir une température basse, dans certaines circonstances, et celle non moins grande, pour les personnes étrangères aux manipulations délicates, de faire la saturation du sulfate de soude à une température bien déterminée, je me serais arrêté au procédé que je viens de décrire. J'aurais même tenté de le perfectionner, si je n'en avais trouvé un second plus commode et plus rigoureux. *Celui-ci est fondé sur l'accroissement de densité que la soude occasionne dans une solution saturée d'un sel de potasse pur, et le mode d'appréciation repose sur l'emploi d'un aréomètre particulier auquel je donnerai le nom de NATROMÈTRE.*

Pour mettre ce principe à profit, il faut pouvoir unir tout l'oxyde de potassium à un sel, et même acide; il faut de plus que la combinaison ait peu de solubilité, afin que le poids spécifique de la liqueur soit aussi faible que possible et la précision conséquemment plus grande. Après quelques tâtonnements, je crus devoir admettre l'acide sulfurique comme l'agent le plus propre à remplir ces deux conditions essentielles. Son emploi est d'autant plus avantageux que la densité de la solution de sulfate de potasse ne sera pas seulement accrue en raison de la quantité de sulfate de soude formé, mais en raison de la plus grande solubilité du sulfate de potasse en présence du sulfate de soude, propriété que j'avais eu occasion de constater précédemment et dont il a été parlé plus haut.

L'essai se compose de trois opérations distinctes : 1^o de la transformation de tous les sels en sulfates; 2^o de la neutralisation et de la saturation; 3^o de l'appréciation de la soude par l'instrument. Je vais entrer dans les détails que la mise en œuvre réclame.

De la transformation des sels en sulfate.

Je crois inutile de m'appesantir sur la manière dont il faut procéder à la prise de l'échantillon sur lequel doit se faire l'expérience. On sait, de reste, que, pour qu'il ait la composition moyenne de la potasse à examiner, il doit être formé de la réunion de petites portions enlevées sur différents points de la masse.

On pèse 50 grammes de potasse; on les fait dissoudre dans le moins d'eau possible, et on filtre; on lave le vase à plusieurs reprises avec de nouvelle eau qu'on jette sur le filtre pour le dépouiller de toute la substance alcaline. On pourra, le plus souvent, se dispenser de cette filtration lorsque la potasse sera de première qualité, qu'elle laissera peu de résidu et qu'on ne tiendra pas à obtenir une extrême exactitude. Elle n'est conseillée qu'en vue de séparer l'alumine et les sels calcaires qui pourraient, par leur présence, augmenter la densité de la liqueur.

La potasse étant dissoute, on la décompose par de l'acide sulfurique, et comme il faut en ajouter un excès capable de chasser l'acide chlorhydrique, on s'exemptera de tout tâtonnement en se servant d'une petite mesure qui contient une quantité d'acide sulfurique, à 66°, suffisante pour tous les cas (1). On met ensuite la liqueur à évaporer dans une capsule de porcelaine. Lorsque la consistance devient un peu épaisse, il est nécessaire d'agiter continuellement avec une baguette de verre pour empêcher les projections, et on continue jusqu'à fusion tranquille, en poussant fortement le feu pendant quelques minutes. On laisse enfin refroidir la capsule, avec précaution, pour ne pas la briser.

NOTA. Un autre moyen se présentait à l'esprit pour transformer le chlorure en sulfate: c'est de se servir de sulfate d'argent. On arrive, par son aide, au même but, plus difficilement, à plus de frais; j'ai cru devoir m'en tenir à la méthode que j'ai tracée.

(1) On ne doit pas craindre qu'une même dose d'acide puisse être quelquefois trop forte; car dans ce cas les chlorures n'en sont que mieux décomposés et la fusion devient aussi plus facile: un grand excès d'acide sulfurique ne n'aurait d'autre inconvénient que d'exiger plus de carbonate de potasse à la neutralisation.

De la neutralisation et de la saturation.

Après le refroidissement de la capsule, on dissoudra, en plusieurs fois, la masse dans l'eau chaude, afin d'employer peu de liquide (moins de 300 cent. cubes); on réunira toutes les liqueurs dans un vase à précipiter d'environ 600 grammes, et on neutralisera parfaitement l'excès d'acide par une solution concentrée de carbonate de potasse pur (1). Comme on doit le prévoir, il se précipite par cette opération beaucoup de sulfate de potasse. On s'arrêtera lorsqu'une goutte prise à l'extrémité d'une baguette ne changera pas les couleurs des papiers de tournesol rouge et bleu. Si on employait trop de carbonate de potasse, cette erreur ne présenterait d'autre inconvénient que d'obliger à remettre de l'acide. On fera bien, dans tous les cas, lorsque le point de neutralisation sera proche, d'user de solution de potasse ou d'acide étendu.

La neutralisation étant parfaite, il faudra obtenir une solution *saturée* de sulfate de potasse à la température de l'atmosphère. On arrivera plus vite à y ramener le liquide en plongeant le vase dans de l'eau de puits et en agitant souvent. Un thermomètre, placé dans la solution, fera savoir lorsque la température sera à peu près la même que celle de l'air; on la laissera de préférence devenir moindre, et on retirera alors le vase de l'eau. Pour que la saturation soit bien faite à la température ambiante, on abandonnera les choses à elles-mêmes pendant une demi-heure environ, en ne prenant d'autres soins que de remuer de temps en temps avec force et de vérifier si le thermomètre se tient toujours au même degré.

Cela fait, on filtrera dans une éprouvette à pied, sur laquelle un trait circulaire marque une capacité de 300 centimètres cubes. Si l'on s'est astreint aux recommandations précédentes, on verra que le liquide n'est pas en quantité suffisante pour atteindre ce volume. On le complétera en lavant à plusieurs reprises le dépôt de sulfate de potasse avec une solution saturée du même sel, qu'il sera mieux d'avoir en réserve auprès de soi, afin de pouvoir filtrer aussitôt et de n'être pas obligé d'attendre que la saturation se soit opérée. Tout le monde comprendra la nécessité de former un volume constant, quoique arbitraire, de liquide; une même quantité de sulfate de soude ne pourrait accroître également la densité de deux mesures différentes de solution saline.

De l'appréciation de la soude par le natromètre (2).

Après avoir mêlé, par l'agitation, les diverses couches de liqueur filtrée, il ne suffit plus que d'y plonger un aréomètre. Celui que j'ai fait construire a deux échelles contiguës. L'une, fort courte, porte les chiffres de température jusqu'à + 30°; elle indique, à chaque

(1) On préparera facilement et sûrement cette solution de carbonate de potasse en brûlant de la crème de tartre (bitartrate de potasse) dans un chaudron de fonte. Lorsque la carbonisation sera complète, on lessivera le produit, et la liqueur filtrée pourra être employée immédiatement.

(2) M. Dinocourt, dont la réputation d'exactitude est depuis longtemps établie, a bien voulu se charger de la construction du natromètre. On trouvera chez lui, quai Saint-Michel, 9, l'instrument, la mesure d'acide et l'éprouvette graduée nécessaires à l'opération.

degré du thermomètre, le point d'affleurement dans une solution saturée de sulfate de potasse pur. L'autre représente des centièmes de soude (oxyde de sodium).

Pour qu'il y ait simplicité parfaite dans l'emploi, il faudrait que l'échelle sodique fût mobile. On pourrait alors amener toujours son zéro en regard du point où, suivant la température, l'instrument s'arrêterait si le liquide ne contenait que du sulfate de potasse, et on lirait directement le nombre de centièmes de soude à l'endroit où affleurerait l'instrument dans le liquide essayé. Mais ce n'est là qu'une spéculation purement hypothétique et difficilement réalisable de fait. Un léger calcul peut aisément y suppléer.

Les zéros des deux échelles coïncident. Si on expérimente à 0° de température, la soude sera bien directement déterminée ; mais si on opère à $+25^{\circ}$, on voit qu'au point où l'instrument s'enfoncerait dans une solution de sulfate de potasse pur saturée à ce degré, correspondent exactement 8 centièmes de soude. C'est cependant là qu'il faut placer le zéro de l'échelle sodique ; on l'y ramène en retranchant les 8 centièmes.

Ainsi donc, si on avait trouvé 12 centièmes de soude à $+25^{\circ}$, en effectuant la soustraction des 8 centièmes inscrits en regard du chiffre de la température, on saurait qu'on a agi sur une matière qui n'en contenait que 4 centièmes.

Cet exemple suffit sans doute pour faire comprendre que, dans tous les cas, *on aura la proportion de soude en retranchant du nombre de centièmes trouvé le chiffre inscrit en regard du degré de température auquel la saturation a été faite*. On ne tiendra compte des fractions qu'autant qu'on voudra apporter une grande précision à l'analyse. On peut les négliger sans grande erreur, puisque trois degrés de température n'occupent qu'un espace à peu près égal à un centième de soude.

Il m'a paru plus commode et plus profitable pour tous de m'en tenir à cette simple indication plutôt que de faire une seule échelle, et de construire des tables auxquelles il faudrait avoir recours pour les corrections de température. J'ai même cru voir un avantage à la graduation que j'ai adoptée : c'est que chacun aura une vérification de la justesse du *natromètre* dans les affleurements qui y sont indiqués pour une solution saturée de sulfate de potasse pur.

La sensibilité de ce procédé entre les mains des chimistes sera très-satisfaisante ; je me permettrai même de comparer les résultats qu'il fournit à ceux des moyens analytiques les plus parfaits. J'ai repris, en suivant cette nouvelle marche, la composition de plusieurs potasses déterminée auparavant par l'acide perchlorique, et constamment j'ai obtenu le même chiffre, à de très-légères différences près, telles que celles-ci :

La potasse des Vosges par le perchlorate de baryte. 2,69 de soude.

— — — — — par le natromètre. 3 faible.

— — — — — de Toscane (Val.) par le perchlorate de baryte. 1,86

— — — — — par le natromètre. 2,25

Je ne multiplierai pas les citations ; un grand nombre d'essais m'ont démontré que la même exactitude s'observe quelle que soit la proportion de soude.

On objectera peut-être que la soude reconnue par le *natromètre* ne provient pas toujours du carbonate, qu'elle peut tout aussi bien avoir été introduite dans la potasse à l'état de sulfate ou de chlorure. Au lieu de regarder cette propriété comme un défaut, je la considère comme une heureuse circonstance, puisque l'instrument suffit pour dévoiler toutes les fraudes possibles par les sels de soude. Celle par le carbonate doit être, du reste, la plus fréquemment usitée par les spéculateurs adroits; les sels neutres diminueraient le prix des potasses lorsqu'on les achète au degré, il n'y aurait sans doute pas compensation par l'augmentation du poids. En outre, puisque la soude apparaît toujours comme alcali titrant, quel que soit l'état dans lequel elle est introduite, non-seulement on altère le produit en l'ajoutant sous forme de chlorure ou de sulfate, mais on transforme une quantité proportionnelle de carbonate de potasse en sel d'une valeur moindre.

Je ne terminerai pas sans faire observer qu'avant d'attaquer la moralité d'un négociant dont les produits auront été reconnus souillés de soude, on devra bien se rappeler que toutes les potasses en contiennent, et que certaines potasses indigènes (de betteraves) en renferment jusqu'à 14 pour 100.

En résumé, la présence et la proportion de la soude dans la potasse du commerce peuvent être connues par l'emploi d'un aréomètre spécial que j'ai appelé *natromètre*. Le procédé que je propose est basé sur l'accroissement de densité que produit la soude dans une solution saturée de sulfate de potasse pur. Voici comment on doit le mettre en pratique.

Pesez 50 grammes d'un échantillon moyen de la potasse à essayer, mettez-la dans un grand verre à pied, et couvrez-la d'eau; par l'agitation, vous facilitez la dissolution, et vous filtrerez ensuite au-dessus d'un vase à précipiter. Après avoir lavé, à plusieurs reprises, le résidu et le filtre avec de nouvelle eau, jusqu'à ce qu'elle n'ait presque plus de saveur, vous verserez peu à peu dans la solution de l'acide sulfurique à 66°, que vous aurez mesuré dans un tube gradué à cet effet. La sursaturation faite, vous transvaserez la liqueur dans une capsule de porcelaine, et vous évaporerez au feu. Lorsque la concentration sera assez avancée pour que les projections deviennent à craindre, vous agiterez avec une baguette de verre, et enfin vous pousserez le feu jusqu'à fusion tranquille de la matière. A ce point, vous enlèverez le vase du fourneau, et vous le déposerez sur un rond de bois ou de paille, de peur qu'il n'éprouve un refroidissement trop brusque et ne vienne à se briser si on le mettait en contact avec un corps froid.

Quand la capsule sera refroidie, versez-y de l'eau, et aidez la dissolution du sulfate acide par l'action de la chaleur. Reportez la liqueur dans le vase à précipiter qui a servi précédemment, et répétez le traitement par l'eau chaude, jusqu'à ce que tout le sel ait disparu. Dans les eaux de lavage réunies, vous ajouterez une solution concentrée de carbonate de potasse pur; elle y produira une effervescence et un dépôt abondant de sulfate de potasse. Quand l'effervescence cessera, tenez-vous sur vos gardes, et ne versez plus que peu à peu de la même solution étendue d'eau. En ayant sous la main des morceaux de papier de tournesol rouge et bleu, vous saurez que la neutralisation est terminée convenablement quand ils ne seront plus influencés ni l'un ni l'autre par la liqueur. Si par hasard vous ajoutiez trop de carbonate de potasse, que le papier rouge redévoit bleu, vous pourriez réparer

aisément cette erreur en employant de l'acide sulfurique très-étendu, jusqu'à neutralité complète.

Il faut alors ramener à la température de l'air; pour opérer plus vite, on pourra entourer le vase d'eau froide et agiter souvent avec une baguette. En y plongeant un thermomètre, on verra que la température baisse rapidement, on retirera le vase quand elle sera à peu près la même que celle de l'atmosphère. Dans cet état, abandonnez les choses à elles-mêmes pendant une demi-heure environ, en vous bornant à remuer de temps en temps avec force, pour saturer exactement de sulfate de potasse. Ce laps de temps écouté, assurez-vous de la température du liquide, notez-la et filtrez dans une éprouvette à pied marquée d'un trait circulaire dans sa partie supérieure. Pour atteindre le niveau indiqué, et en même temps pour entraîner le sulfate de soude encore mêlé au dépôt, lavez celui-ci avec une solution saturée de sulfate de potasse mise en réserve dans le même appartement, secouez l'éprouvette et plongez-y le *natromètre*.

Du nombre de centièmes de soude indiqués, vous retrancherez le chiffre placé sur l'instrument en regard de la température à laquelle vous aurez opéré, et le reste sera le nombre de kilogrammes de soude (oxyde de sodium) contenu en 100 kilogrammes de potasse.

Puissé-je être assez heureux, dans la publication de cet opuscule, pour mériter en même temps l'approbation des savants appelés à le juger et les suffrages des négociants consciencieux auxquels le procédé que je propose peut être utile. Si j'ai réussi, en accomplissant la tâche que je me suis imposée, je me féliciterai d'avoir contribué, pour ma part, à déraciner la fraude d'une des branches les plus importantes du commerce.

