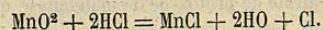
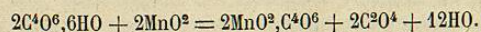


1016. Propriétés. — Le bioxyde de manganèse chauffé au rouge perd le tiers de son oxygène et se change (51) en oxyde salin : $3\text{MnO}^2 = 2\text{O} + \text{Mn}^2\text{O}^4$. Traité par l'acide chlorhydrique (301), il donne du chlore et du protochlorure :



Chauffé avec une dissolution d'acide oxalique, il est ramené à l'état de protoxyde et change une partie de l'acide oxalique en acide carbonique :



Le bioxyde de manganèse joue quelquefois le rôle de base, comme avec l'acide sulfurique concentré, avec lequel il forme un sel $\text{MnO}^2, \text{S}^2\text{O}^6$ (M. Fremy).

MANGANITES. — Le bioxyde de manganèse joue le rôle d'acide (*acide manganoux*) bibasique et donne des manganites $2\text{RO}, \text{MnO}^2$ avec la baryte, la strontiane et la chaux. On les obtient bien cristallisés en ajoutant du chlorure de manganèse au chlorure alcalino-terreux, rendu très alcalin, par addition de la base correspondante et maintenu en fusion au rouge vif, au contact de l'air (M. G. Rousseau). On a obtenu des bimanganites et des pentamanganites.

1017. Applications. — Le bioxyde de manganèse est employé pour la préparation de l'oxygène. La facilité avec laquelle il cède une partie de son oxygène le fait employer dans les verreries pour décolorer le verre noirci par des matières charbonneuses. Une petite quantité de ce corps, projetée dans les creusets, suffit pour brûler le charbon; et le bioxyde ramené à l'état de protoxyde se dissout sans donner de coloration. De là le nom de *savon des verriers* donné au bioxyde de manganèse. — En augmentant la dose de bioxyde, on donne au verre une belle teinte violette.

Les huiles employées pour délayer les couleurs sont rendues siccatives par l'ébullition avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

Une grande quantité de bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants : on en emploie pour la préparation des ferromanganèses.

1018. Essai du bioxyde de manganèse. — Comme les manganèses naturels ne sont pas purs, on détermine la quantité de bioxyde qu'ils contiennent, et qui seule est utile pour la fabrication du chlore. La méthode employée a été imaginée par Gay-Lussac en 1824. Elle est fondée sur ce que 5^{gr},980 de

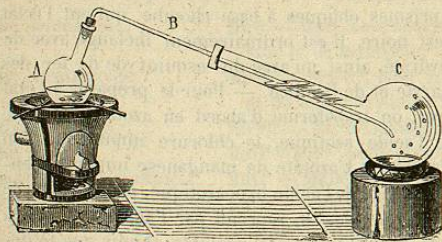


Fig. 386. — Essai d'un bioxyde de manganèse.

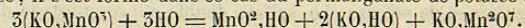
bioxyde, traités par l'acide chlorhydrique, produisent un litre de chlore qui, dissous par la potasse étendue et amenée à former 1 litre, donne un chlorure décolorant marquant 100^o. Un bioxyde naturel qui, traité de la même manière, donnera un hypochlorite marquant seulement 25^o, contiendra seulement 25 pour

100 de bioxyde pur. Pour faire l'essai, on prend 5^{gr},980 du bioxyde naturel que l'on introduit dans un très petit matras où l'on ajoute ensuite 25 grammes d'acide chlorhydrique concentré; on ferme le matras (fig. 386) avec un bouchon

traversé par un tube recourbé, dont la grande branche a environ 60 centimètres de long et plonge dans une dissolution étendue de potasse, contenue dans un ballon à long col d'un demi-litre. On chauffe d'abord lentement, puis plus rapidement, jusqu'à ce que, le liquide entrant en ébullition, la vapeur d'eau ait chassé tout le chlore. On retire alors avec précaution le tube et on met la liqueur alcaline dans un matras d'un litre, que l'on remplit avec de l'eau ayant servi à rincer le ballon. On fait l'essai par la méthode du § 881.

1019. Acide manganique (MnO^3 — MnO^3). — Ce corps nous présente un exemple remarquable de la propriété qu'ont certains oxydes d'acquérir les propriétés acides en se suroxydant.

MANGANATE DE POTASSE. — On l'obtient en calcinant dans un creuset, au contact de l'air, 10 gr. de bioxyde de manganèse avec 20 gr. de potasse, ou mieux avec 30 gr. de nitre, qui peut céder à la fois de l'oxygène et de la potasse. C'est une matière verte qui, dissoute dans une petite quantité d'eau, donne une belle dissolution d'un *vert foncé*. Le manganate de potasse est soluble dans l'eau chargée de potasse, mais en présence d'un grand excès d'eau pure il passe au *violet*, puis au *rouge*, en laissant un précipité brun d'hydrate de bioxyde de manganèse; il s'est formé dans ce cas du permanganate de potasse :



Les acides dédoublent le manganate de potasse en sel de protoxyde et en permanganate. Les alcalis *très concentrés* ramènent le permanganate à l'état de manganate, grâce aux corps réducteurs (cyanures, azotites ou matières organiques) qu'ils contiennent, et font repasser la couleur du *rouge* au *vert*. Ces changements de couleur ont fait donner à la dissolution de manganate de potasse le nom de *caméléon minéral*.

1020. Acide permanganique (Mn^2O^7 — Mn^2O^7). — L'acide permanganique a été découvert par Mitscherlich. M. Aschoff le prépare en versant du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique refroidi à — 2^o. C'est un liquide brun foncé, qui attire l'humidité; il détone à 65^o.

PERMANGANATE DE POTASSE. — On le prépare ordinairement en chauffant ensemble, dans un creuset en fer, 50 gr. de bioxyde de manganèse avec 50^{gr} de chlorate de potasse, et 60 gr. de potasse, dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible. Quand la masse a été portée peu à peu au rouge sombre, on la laisse refroidir et on la reprend par l'eau bouillante. On obtient ainsi une liqueur pourpre qui cède facilement son oxygène aux matières organiques et à tous les corps réducteurs. Aussi est-elle employée, pour reconnaître et doser l'acide sulfureux qui peut se trouver dans l'acide chlorhydrique du commerce.

Le *permanganate de potasse* est isomorphe du perchlorate de potasse; il est employé comme oxydant : il oxyde à la température ordinaire l'acétylène et le transforme en acide oxalique (M. Berthelot).

1021. Sulfure de manganèse. — On l'obtient anhydre en calcinant un mélange de bioxyde de manganèse et de soufre. Il est gris d'acier, à cassure cristalline; réduit en poudre il est vert.

On l'obtient hydraté en précipitant le chlorure de manganèse par un sulfure alcalin. Il est couleur de chair; légèrement soluble dans l'acide sulfurique et dans le sulphydrate d'ammoniaque; en présence des sels de fer, de cuivre, de plomb ou d'argent, il se dissout en précipitant le sulfure correspondant.

1022. Protochlorure de manganèse ($\text{MnCl} + 4\text{HO}$ — $\text{MnCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique,

il se dégage du chlore (301), et il reste du protochlorure de manganèse impur, que l'on débarrasse du chlorure de fer qu'il contient d'ordinaire, en le faisant bouillir avec du carbonate de manganèse en excès.

Le chlorure $MnCl + 4HO$ (prismes rhomboïdaux obliques) est rose, il devient anhydre par la chaleur. Chauffé au contact de l'air, il perd du chlore et absorbe de l'oxygène. Le chlorure de manganèse est réduit par la vapeur de sodium et donne du manganèse cristallisé (M. Fremy).

1023. Carbonate de manganèse. — Il existe dans la nature (*Diallogite*), en rhomboédres isomorphes, du carbonate de chaux et du carbonate de fer, avec lesquels il est souvent mélangé. On prépare artificiellement le carbonate de manganèse en versant une dissolution de carbonate de soude dans un sel de protoxyde de manganèse. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau; par l'action de la chaleur, elle perd de l'acide carbonique et laisse de l'oxyde salin.

1024. Sulfate de manganèse ($2MnO, S^2O^6 + 7H^2O^2$). — On le prépare en chauffant le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique. Il cristallise avec $7H^2O^2$ au-dessous de $+6^{\circ}$, et est isomorphe du sulfate de fer. Entre 7° et 20° , il cristallise avec $5H^2O^2$ et est alors isomorphe du sulfate de cuivre.

Le *sulfate double de manganèse et de potasse* est isomorphe du sulfate double de magnésie et de potasse. Le sulfate double de sesquioxyde de manganèse et de potasse (*alun de manganèse*) est isomorphe de l'alun ordinaire.

1025. Caractères des sels de manganèse. — Ils sont roses quand ils contiennent de l'eau de cristallisation, et deviennent blancs en la perdant.

La potasse y produit un précipité blanc qui devient brun à l'air; les carbonates alcalins y produisent un précipité blanc de carbonate de manganèse.

L'ammoniaque précipite incomplètement les sels neutres et pas du tout les sels acides, parce qu'il se forme un sel double que l'ammoniaque ne précipite pas.

Les sulfures alcalins donnent dans les liqueurs neutres un sulfure blanc rosé.

Au chalumeau, ils donnent avec le carbonate de soude, dans la flamme oxydante, un manganate qui se dissout dans l'eau en la colorant en vert.

Un sel de manganèse chauffé avec de l'acide nitrique et de l'oxyde puce de plomb donne une coloration pourpre intense (H. Rose). Cette coloration permet de reconnaître l'existence du manganèse dans des fers carburés qui en contiennent moins de $\frac{1}{100000}$ (M. Boussingault).

CHROME.

Équivalent $Cr = 26,25$.

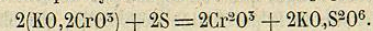
Poids atomique $Cr = 52,5$.

1026. État naturel. — Préparation. — Le chrome, découvert en 1797 par Vauquelin, existe dans la nature à l'état de chromate de plomb (PbO, CrO^3) (*plomb rouge de Sibérie*) et de chromite de fer FeO, Cr^2O^3 (*fer chromé*). Ce dernier minerai sert à préparer le bichromate de potasse (1030).

Pour obtenir le chrome métallique, H. Sainte-Claire Deville chauffe, à la plus haute température d'un bon fourneau à vent, un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon, dans un creuset de chaux. Le métal est alors en masse métallique d'un gris blanc, aussi dure que le corindon, et dont la densité est 6,0. Il cristallise en octaédres réguliers. Il est magnétique à -15° . Le chrome métallique ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire. Au rouge, il se transforme en sesquioxyde. Il brûle dans le chlore en donnant un chlorure violet. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique.

1027. Sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3 . — $Cr^2\theta^3$). — Le sesquioxyde

de chrome s'obtient anhydre en chauffant 40 gr. de bichromate de potasse avec 20 gr. de soufre ou d'amidon. La moitié de l'oxygène de l'acide chromique s'unit au soufre pour donner de l'acide sulfurique, qui se combine avec la potasse, et il se produit du sesquioxyde de chrome avec dégagement d'environ $132c$:



On le débarrasse du sulfate par des lavages; c'est une poudre verte amorphe, insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis, irréductible par l'hydrogène et par le soufre. On l'obtient également amorphe par la calcination du chromate de sous-oxyde de mercure (Hg^2O, CrO^3).

Wöhler l'a obtenu cristallisé en faisant passer un courant d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine. Il se produit également à l'état cristallisé quand on chauffe du bichromate de potasse avec du sel marin.

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on verse de l'ammoniaque dans une dissolution du sesquichlorure; on a alors un précipité bleuâtre. Cet hydrate est *bleu verdâtre*, soluble dans la potasse et insoluble dans l'ammoniaque, si le sel de sesquioxyde d'où on l'a précipité était *vert*. Il est *bleu violet*, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique, si le sel d'où on l'a précipité était *violet* : il se transforme facilement en son isomère bleu verdâtre. Ces hydrates contiennent 9 équivalents d'eau qu'ils perdent sous l'influence de la chaleur.

VERT DE CHROME. — On prépare un autre hydrate $Cr^2O^3, 2HO$ en chauffant au rouge sombre un mélange de 500 gr. d'acide borique et 100 gr. de bichromate de potasse humecté d'un peu d'eau. En reprenant la masse calcinée par l'eau, on décompose le borate double de chrome et de potasse qui s'est formé, et on obtient du sesquioxyde de chrome hydraté $Cr^2O^3, 2HO$; les eaux de lavage contiennent du borate de potasse et de l'acide borique qui servent à une nouvelle préparation (M. Guignet). L'hydrate ainsi obtenu est d'un beau vert dont la teinte n'est pas altérée par la lumière. On l'appelle *vert Guignet* ou *vert émeraude*. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis; les acides l'attaquent.

1028. Propriétés. — Le sesquioxyde de chrome anhydre est infusible; il est assez dur pour rayer le quartz.

Quand on chauffe à 100° l'hydrate précipité, par les alcalis, il perd toute son eau, et l'oxyde anhydre ainsi préparé est soluble dans les acides. Si on le chauffe au rouge, il devient incandescent et perd la propriété de se dissoudre dans les acides. L'alumine et le sesquioxyde de fer présentent la même particularité.

Le sesquioxyde de chrome, calciné avec des alcalis au contact de l'air, ou en vase clos avec du nitre, donne du chromate de potasse.

Le sesquioxyde de chrome, réduit par le charbon, donne le métal.

On trouve dans la nature le *fer chromé* (FeO, Cr^2O^3), qui correspond à l'oxyde magnétique (FeO, Fe^2O^3) et au spinelle MgO, Al^2O^3 . Le *fer chromé*, infusible, remplace avantageusement les briques réfractaires dans le grillage des hauts fourneaux et pour la sole des fours à acier; on le cimente avec un mélange de fer chromé et de chaux eu poudre.

Usages. — L'oxyde anhydre est employé pour colorer les verres et la porcelaine. L'oxyde hydraté (*vert Guignet*) sert dans l'impression des toiles.

OXYDE SALIN Cr^2O^3 . — On l'obtient anhydre en décomposant au rouge sombre, dans un tube de verre, les vapeurs d'acide chlorochromique. Il se produit hydraté quand on précipite d'un de ses sels (1039) le protoxyde de chrome, qui décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

1029. Acide chromique (CrO^3 . — $Cr\theta^3$). — On obtient l'acide chromi-

que en versant dans une dissolution chaude et concentrée de 50 gr. de bichromate de potasse un excès d'acide sulfurique concentré et pur; l'acide chromique mis en liberté se dépose, par le refroidissement de la liqueur, en aiguilles prismatiques d'un beau rouge, que l'on sépare par décantation de l'eau mère. On place ces cristaux sur de la porcelaine déglouée, qui absorbe le reste de l'acide sulfurique et le bisulfate de potasse. Les cristaux égouttés sont ensuite repris par l'eau, et la liqueur, débarrassée par le chromate de baryte des dernières traces d'acide sulfurique, est évaporée dans le vide.

L'acide chromique fond vers 500° et se décompose à une température plus élevée. Il est déliquescent; il attire l'humidité de l'air et produit un liquide brun foncé $\text{CrO}^3 + \text{eau} = \text{CrO}^3 \text{dissous} : + 1\text{c}, 1$. Il est soluble dans l'alcool.

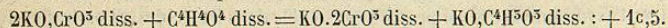
C'est un oxydant très énergique : l'alcool absolu, versé goutte à goutte sur l'acide cristallisé, s'enflamme et transforme l'acide en sesquioxyde de chrome.

L'acide sulfureux réduit aussi l'acide chromique, et donne du sulfate de sesquioxyde de chrome : $3\text{S}^2\text{O}^4 + 4\text{CrO}^3 = 2\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{S}^2\text{O}^6$.

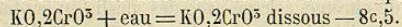
L'acide chromique pur transforme : l'acétylène en acide acétique à 15°; l'éthylène en aldéhyde (à 120°); le propylène en acétone (à 40°); le camphène en camphre, en passant à l'état de chromate de sesquioxyde de chrome $5\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CrO}^3 + \text{O}^3$. Ces oxydations sont plus modérées que celles produites par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique (M. Berthelot).

Il forme avec les bases des *chromates neutres* et des *bichromates isomorphes des sulfates correspondants*.

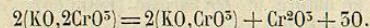
1030 Bichromate de potasse ($\text{KO}, 2\text{CrO}^3 - \text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$). — Le bichromate de potasse se prépare dans les laboratoires en chauffant au rouge, dans un creuset, 100 gr. de fer chromé ($\text{FeO}, \text{Cr}^2\text{O}^3$) avec 50 gr. de nitre. Dans l'industrie, on calcine le minerai de chrome avec de la chaux et du carbonate de potasse sur la sole d'un four à réverbère. L'oxydation est alors déterminée par l'oxygène de l'air. On reprend ensuite par l'eau et on ajoute de l'acide acétique pour se débarrasser de la silice et de l'alumine qui proviennent, soit du minerai, soit des creusets employés. L'acide acétique fait passer le chromate neutre formé à l'état de bichromate que l'on fait cristalliser :



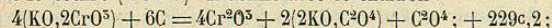
Les cristaux de bichromate sont anhydres et de couleur rouge orangé. Ils sont inaltérables à l'air et se dissolvent dans 10 fois leur poids d'eau froide :



C'est un sel vénéneux qui se décompose par la chaleur en donnant du chromate neutre, du sesquioxyde de chrome et de l'oxygène :



Il oxyde le soufre (**1027**). Il donne avec le charbon :



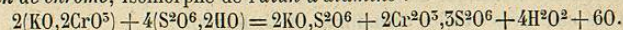
il faudrait ajouter à cette quantité de chaleur celle qui se dégage dans la transformation de l'acide chromique précipité en acide calciné.

En versant de l'acide chlorhydrique concentré dans une dissolution chaude de bichromate de potasse concentrée, on obtient du bichromate de chlorure de potassium en prismes rouge orangé : $\text{HCl} + \text{KO}, 2\text{CrO}^3 = \text{KCl}, 2\text{CrO}^3 + \text{HO}$.

On obtient de même le bichromate de fluorure de potassium (Varenne).

Quand on chauffe le bichromate cristallisé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'oxygène en se transformant en sulfate de sesquioxyde

de chrome et en sulfate de potasse qui, dissous, donnent par évaporation de l'*alun de chrome*, isomorphe de l'*alun d'alumine* :



1031. Chromate neutre de potasse. — On obtient le chromate neutre en saturant par le carbonate de potasse une solution bouillante de 50 gr. de bichromate dans 100 cent. d'eau. Il cristallise anhydre en prismes droits à rhombe, jaune citron. Il est très soluble dans l'eau bouillante : $\text{KO}, \text{CrO}^3 + \text{eau} = \text{KO}, \text{CrO}^3 \text{dissous} : - 6\text{c}, 22$. Il est vénéneux comme le bichromate.

1 partie de chromate neutre peut colorer 40 000 fois son poids d'eau.

Ce chromate neutre est utilisé dans la fabrication des toiles peintes; traité par un sel de plomb, il donne le *jaune de chrome* PbO, CrO^3 , employé dans la peinture. Le jaune de Cologne est formé de 25 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

Le jaune de chrome, projeté peu à peu dans du nitre en fusion, donne un chromate basique (*rouge de chrome*). On obtient également ce corps en faisant bouillir le jaune de chrome avec une solution de potasse.

1032. Acide perchromique, ou Chromate de bioxyde d'hydrogène. — Barreswil avait annoncé qu'il se forme de l'acide perchromique en solution étendue quand on ajoute de l'eau oxygénée à de l'acide chromique. M. Moissan a montré que le composé bleu qui prend ainsi naissance est une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée : $\text{CrO}^3, \text{HO}^2$.

1033. Protochlorure de chrome ($\text{CrCl} - \text{CrCl}^2$). — Ce corps a été obtenu anhydre par M. Péligot en faisant passer un volume limité de chlore sur un excès de sesquioxyde de chrome et de charbon. M. Moberg l'a préparé en faisant passer un courant de gaz hydrogène sec sur du sesquichlorure de chrome chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. M. Moissan l'obtint par l'action d'un courant du gaz acide chlorhydrique sur le chrome métallique (contenant du charbon). C'est un corps blanc, soluble dans l'eau. Sa dissolution est bleue : elle attire l'oxygène de l'air, et donne un oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$.

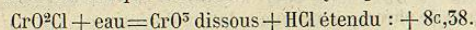
On obtient le protochlorure dissous en mettant des lames de zinc dans une dissolution de sesquichlorure. Le protochlorure de chrome ainsi obtenu, traité par l'acétate de soude, donne de l'acétate de protoxyde de chrome. Ce dernier, traité par l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de protoxyde de chrome ($2\text{CrO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{H}^2\text{O}^2$), isomorphe du sulfate de protoxyde de fer (M. Moissan).

1034. Sesquichlorure de chrome ($\text{Cr}^2\text{Cl}^3 - \text{Cr}^2\text{Cl}^6$). — On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il se forme du sesquichlorure en paillettes brillantes, couleur fleur de pêcher. Ce corps, à peu près insoluble dans l'eau froide, se dissout lentement dans l'eau bouillante lorsqu'il est pur, mais il se dissout très rapidement si l'on ajoute $\frac{1}{10000}$ de protochlorure de chrome (Péligot) ou de protochlorure d'étain ou de cuivre (Moberg). La dissolution concentrée, faite à froid, est d'abord verte; traitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, elle donne des cristaux $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 13\text{HO}$. Abandonnée à elle-même pendant quelque temps ou chauffée à 80°, elle devient bleuâtre et donne alors, par un courant d'acide chlorhydrique, des cristaux bleu gris de même composition. L'état stable du chlorure hydraté solide, ou en dissolution concentrée, est l'état vert, tandis que la dissolution bleuâtre violet est l'état stable de la dissolution étendue (M. Recoura).

En chauffant à 120°, en tube scellé, le sesquichlorure de chrome avec un protochlorure métallique et un excès d'acide chlorhydrique concentré, on obtient les chlorures doubles cristallisés (M. Godefroy).

Le chlorure de chrome réduit par la vapeur du sodium donne du chrome métallique (M. Fremy).

1035. Acide chlorochromique ($\text{CrO}^2\text{Cl} - \text{CrO}^2\text{Cl}^2$). — Ce corps peut être regardé comme de l'acide chromique, dans lequel un équivalent d'oxygène aurait été remplacé par un équivalent de chlore; on l'obtient en fondant ensemble 100 gr. de sel marin avec 170 gr. de bichromate de potasse; on coule la masse fondue, et on la concasse en petits fragments qu'on met, avec 300 gr. d'acide sulfurique concentré, dans une cornue de verre. Il se dégage, sans qu'on ait besoin de chauffer, des vapeurs qui se condensent dans un récipient refroidi. Le liquide obtenu est rouge de sang; sa densité est 1,71. Il bout à 121°. La densité de sa vapeur est 5,548. Au contact de l'eau il se décompose en acide chromique et en acide chlorhydrique :



Cette réaction est analogue à celles que nous avons obtenues avec l'acide dichlorosulfurique (387) et avec l'acide chloroxycarbonique (490).

1036. Alun de chrome. — On dissout dans 1 litre d'eau chaude 150 gr. de bichromate de potasse, et on y ajoute 250 gr. d'acide sulfurique. Quand la liqueur s'est refroidie, on y verse peu à peu 60 gr. d'alcool; qui réduit l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome. Si pendant cette dernière opération la température ne s'est pas élevée, on a, au bout de 24 heures, de beaux octaèdres réguliers d'alun violet: $2\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{S}^2\text{O}^6 + 24\text{H}^2\text{O}^2$; mais, si la température s'est élevée, la solution prend une teinte verte, et la cristallisation ne se produit qu'au contact d'un cristal d'alun violet (Gernez), la modification verte revenant alors peu à peu à la modification violette. Cet alun se produit, comme résidu, dans plusieurs industries, où le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique est employé comme oxydant.

1037. Sels de protoxyde de chrome. — Ces sels, étudiés par M. Péligot, par M. Moberg et par M. Moissan, se transforment facilement en sels de sesquioxyde. Ce sont des réducteurs énergiques. — On obtient l'acétate en traitant par l'acétate de soude une dissolution de protochlorure de chrome. Il cristallise en prismes rouges, brillants, ayant pour formule $\text{CrO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5 + \text{HO}$.

Le sulfate double $2\text{CrO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 6\text{H}^2\text{O}^2$, qui correspond au composé analogue de la magnésie, s'obtient en laissant en contact, dans un flacon bouché, des solutions concentrées de protochlorure de chrome et de sulfate de potasse avec une quantité d'alcool suffisante pour faire naître un léger précipité (M. Péligot).

1038. Caractères des chromates. — Les chromates neutres ou basiques sont jaunes ou rouges, insolubles, sauf les chromates alcalins. Les chromates acides sont tous solubles. Ils sont décomposés par la chaleur et par les corps réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulhydrique, l'alcool.

1039. Caractères des sels de chrome. — 1° SELS DE PROTOXYDE. La potasse y donne un précipité brun d'oxyde salin. Le sulfure de potassium donne un précipité noir. Le sesquichlorure d'or donne un précipité d'or métallique.

2° SELS DE SESQUIOXYDE. Les sels préparés à froid sont violets. Ils cristallisent facilement. Les sels préparés à 100° sont verts; on obtient le même résultat en faisant bouillir les sels violets. Ils ne cristallisent pas, mais repassent peu à peu à l'état violet en perdant de la chaleur.

L'ammoniaque donne dans les sels verts un précipité insoluble dans un excès de réactif, et dans les sels violets un précipité soluble dans un excès.

CADMIUM.

Équiv. Cd = 56. Poids atomique Cd = 112.

1040. Historique. — Dans l'automne de 1817, Stromeyer, chargé de l'inspection des pharmacies du Hanovre, signala, dans certains échantillons d'oxyde de zinc, un corps nouveau auquel il proposa de donner le nom de cadmium. La nature et les caractères de ce corps furent découverts, au printemps suivant, par Hermann. Celui-ci, qui préparait en grand de l'oxyde de zinc, parvint à en isoler le cadmium, et en fit connaître les propriétés.

1041. État naturel. — Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de sulfure de cadmium; mais il se rencontre fréquemment dans les blends de la Silésie, dans le silicate et le carbonate de zinc de Freiberg, du Derbyshire et de Cumberland; il accompagne le zinc comme le nickel accompagne le cobalt.

1042. Extraction. — Presque tout le cadmium que l'on trouve dans le commerce vient des usines de zinc de la Silésie. Quand on soumet à la distillation les minerais de zinc cadmifères, mélangés de charbon, le cadmium, plus volatil que le zinc, distille le premier: aussi se trouve-t-il principalement dans les premières poussières brutes (*cadmies*) qui se condensent dans les allonges adaptées aux cornues de distillation. Ces poussières sont dissoutes dans l'acide sulfurique étendu. La dissolution, traitée par un courant de gaz acide sulhydrique, donne un précipité de sulfure de cadmium mêlé de sulfure de cuivre et d'un peu de sulfure de zinc. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute ensuite du carbonate d'ammoniaque, qui ne précipite que le carbonate de cadmium, les carbonates de cuivre et de zinc étant solubles dans le carbonate d'ammoniaque.

1043. Propriétés. — Le cadmium est un métal blanc qui, par son éclat, se rapproche plus de l'étain que du zinc. Il est plus mou que ces métaux. Il se frotte facilement; il graisse les limes et laisse une trace grise quand on le frotte sur du papier. C'est un métal très malléable et très ductile.

Sa densité est 8,2; elle peut s'élever par l'écroutissage à 8,69.

Il fond à 320° (Person), et bout vers 800°; sa vapeur est de couleur orangée; refroidie lentement, elle cristallise en octaèdres réguliers. Sa densité de vapeur est 3,94.

On doit éviter de respirer des vapeurs de cadmium, car elles occasionnent des maux de tête, une constriction dans la poitrine et des nausées.

Le cadmium, chauffé à l'air, brûle et se transforme en oxyde jaune brun. Sa vapeur décompose l'eau au rouge en dégageant de l'hydrogène.

Le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et même acétique, en formant des sels incolores, solubles dans l'eau; ces sels donnent, avec une lame de zinc, du cadmium cristallisé. Ils précipitent en jaune par l'acide sulhydrique et les sulfures alcalins. L'acide sulfureux en dissolution est attaqué par le cadmium, qui se dissout sans dégagement de gaz hydrogène, en donnant du sulfite et du sulfure.

1044. Alliages. — Le cadmium, quoique très ductible, forme des alliages cassants avec l'or, le platine et le cuivre. Il forme au contraire des alliages très ductibles et malléables avec le plomb, l'étain et même l'argent.

1045. Oxyde de cadmium ($\text{CdO} - \text{CdO}$). — Il s'obtient anhydre en

1 anhydride.

chauffant le cadmium au contact de l'air, ou par la calcination du carbonate ou de l'azotate de cadmium. Il est jaune brun ou brun, plus ou moins foncé, suivant la température à laquelle il a été calciné. Sa densité est 6,95.

Il est réduit par le charbon ou par l'hydrogène à une température élevée.

Sa facile réduction par l'hydrogène permet de le séparer du zinc, dont l'oxyde est très difficilement réductible par ce gaz. On fait passer un courant de gaz hydrogène sur le mélange de deux oxydes, chauffés dans un tube de verre; le cadmium réduit se condense dans les parties froides du tube (Barreswil).

On obtient l'oxyde de cadmium *hydraté*, blanc et gélatineux, en décomposant un sel de cadmium en dissolution, par un excès de potasse ou de soude. Cet hydrate est soluble dans l'ammoniaque: il attire l'acide carbonique de l'air et se change en carbonate; il perd facilement son eau sous l'influence de la chaleur.

Le cadmium se dose toujours à l'état d'oxyde anhydre.

1046. Sulfure de cadmium (CdS. — 6dS). — Il se rencontre dans la nature en cristaux d'un jaune clair, ayant la forme d'un prisme hexagonal, terminé par une pyramide hexagonale; on l'appelle *greenokite*: sa densité est 4,8.

On prépare le sulfure de cadmium en précipitant un sel soluble de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin; on l'obtient encore en chauffant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium.

Le sulfure artificiel, amorphe, chauffé dans un courant de gaz hydrogène, se réduit en vapeur de cadmium et acide sulfhydrique, qui donnent naissance à une réaction inverse dans les parties froides du tube; il s'y dépose des cristaux identiques à la *greenokite* naturelle. (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost.)

1047. Chlorure de cadmium (CdCl. — 6dCl²). — On l'obtient en évaporant la dissolution de cadmium dans l'acide chlorhydrique. Il fond vers 400° et entre en ébullition vers 700°. Les vapeurs se condensent en une masse cristalline.

1048. Iodure de cadmium (CdIo. — 6dIo²). — L'iodure de cadmium peut s'obtenir en faisant digérer de l'iode et du cadmium humectés d'un peu d'eau.

Ce sel est blanc, nacré, très brillant, inaltérable à l'air et très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé en médecine et en photographie.

1049. Carbonate de cadmium (2CdO, C²O³. — 6dθ, 6θ²). — On l'obtient en décomposant un sel de cadmium par un carbonate soluble. Le précipité lavé et séché est insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque, ce qui permet de séparer le cadmium du zinc et du cuivre.

1050. Sulfate de cadmium (2CdO, S²O⁶. — 6dθ, Sθ⁵). — Le cadmium forme avec l'acide sulfurique plusieurs sulfates dont la composition dépend des circonstances où le produit s'est formé. Pour obtenir le sulfate neutre, on dissout dans l'acide sulfurique étendu l'oxyde ou le carbonate de cadmium; on peut même employer le métal, en ayant la précaution d'ajouter un peu d'acide azotique que l'on chasse à la fin, par évaporation. Le sulfate neutre est incolore, très soluble dans l'eau; il cristallise avec 4H²O²: (2CdO, S²O⁶ + 4H²O²) en beaux prismes droits à base rectangle. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation sans fondre. Le sulfate de cadmium forme des sels doubles avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque et de magnésie.

Au rouge il abandonne la moitié de son acide et se change en sulfate bibasique 4CdO, S²O⁶. Au rouge blanc il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène, et il reste seulement de l'oxyde de cadmium.

CHAPITRE X

ANTIMOINE. — ÉTAÏN. — PLOMB. — CUIVRE.

ANTIMOINE.

Équivalent Sb = 120. Poids atomique Sb = 120.

1052. État naturel. — Extraction. — L'antimoine a été décrit par Basile Valentin au quinzième siècle. Il existe dans la nature à l'état natif ou allié à d'autres métaux. On le trouve en Algérie à l'état d'oxyde SbO³, cristallisé, que l'on exploite. Son principal minerai est la *stibine* (SbS³), qui existe en filons. Ce sulfure est, par simple fusion, séparé du quartz et des autres roches avec lesquelles il est mélangé; on obtient ainsi une masse grise (*antimoine cru*) formée d'aiguilles cristallines. Pour en extraire l'antimoine, on grille ce minerai de manière à lui faire perdre une partie du soufre; on obtient ainsi de l'oxyde avec un peu de sulfure, qu'on mélange avec du carbonate de soude et du charbon, et on le calcine fortement dans un creuset. Il se forme du sulfure double d'antimoine et de sodium, et de l'antimoine métallique. On purifie le métal en le fondant avec un mélange d'azotate et de carbonate de soude pour le débarrasser des métaux étrangers et des traces d'arsenic.

1053. Propriétés physiques. — L'antimoine est un métal blanc d'argent, très cassant. Sa densité est 6,745. Il fond à 450°; il ne se vaporise qu'au blanc. Il cristallise par refroidissement lent en rhomboèdres rouges.

Allié à d'autres métaux, il leur donne de la dureté.

1054. Propriétés chimiques. — Il est inoxydable à l'air, à la température ordinaire, mais au rouge il donne de l'oxyde volatil: Sb + O³ = SbO³ + 83c,7. Chauffé au rouge vif, et versé d'une assez grande hauteur sur une tablette, il rejaillit en une multitude de petites gouttelettes qui, en s'oxydant avec chaleur et lumière, forment des gerbes d'étincelles très brillantes, qui se résolvent en une épaisse fumée dangereuse à respirer.

L'antimoine se dissout lentement dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et chauds. L'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide antimonique (SbO³). L'eau régale, contenant un excès d'acide chlorhydrique, le dissout en donnant du chlorure d'antimoine. Il brûle dans le chlore.

Les propriétés de l'antimoine le placent à côté de l'arsenic, dans une classification naturelle. Ses composés et ceux de l'arsenic sont *isomorphes*.

1055. Usages. — L'antimoine entre dans la composition des caractères d'imprimerie, du métal d'Alger, du métal de la reine, etc. (590).

1056. Oxyde d'antimoine (SbO³ — Sb³O⁵). — Il existe en prismes droits à Constantine, à Bornéo, etc., en octaèdres réguliers (*Sénarmontite*) et en cristaux à base rhombe (*Valentinite*): il est donc *isodimorphe* avec l'acide arsénieux (196). (SbO³ prismatique = SbO³ octaédrique + 0c,6. M. Güntz).

SbO³ anhydre prismatique + 3HCl gaz = SbCl³ solide + 3HO solide + 47c,4.

On l'obtient en aiguilles brillantes (*fleurs argentines d'antimoine*), en condensant la fumée produite par l'oxydation de l'antimoine dans un moufle.

En versant peu à peu du chlorure d'antimoine dans une dissolution bouillante de carbonate de soude, on obtient l'oxyde *anhydre* en poudre blanche cristalline.

L'oxyde *hydraté* (SbO³.HO) se prépare en versant du chlorure d'antimoine dans une dissolution froide de carbonate de soude.