(*) CHROME (Cr = 328,50).

Le chrome a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans le *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb).

Ce métal peut être obtenu en réduisant le sesqui-oxyde de chrome par le charbon à une température blanche, ou en traitant le sesquichlorure de chrome par le potassium. Il jouit de propriétés différentes selon qu'il a été préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes ; mais ces différences tiennent à ce que le chrome préparé avec le potassium est pur, tandis que ce métal réduit par le charbon est toujours carburé.

Le chrome préparé à l'aide du charbon se présente en culot ou en masses agglutinées, d'un blanc grisâtre, qui sont toujours poreuses, car le chrome est infusible au feu de forge. Il est assez dur pour rayer le verre et peut acquérir un beau poli. Sa densité est égale à 5,90 ; il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à — 15° ou — 20°, il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Il ne décompose pas l'eau. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesqui-oxyde. Les acides concentrés ne l'attaquent qu'à la longue avec une grande difficulté ; les alcalis, au contraire, en déterminent l'oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates ; il se forme alors des chromates alcalins.

Le chrome préparé en décomposant le chlorure de chrome par le potassium et lavant avec de l'eau froide le produit de cette réaction, est beaucoup plus altérable que le métal obtenu au moyen du charbon. Il se présente sous l'aspect d'une poudre grise amorphe, qui s'enflamme à l'air par une légère élévation de température, et brûle avec un vif éclat. Il se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique et azotique, et dans l'acide sulfurique faible.

On peut obtenir le chrome pur et cristallisé en faisant arriver au rouge, sous l'influence de l'hydrogène, de la vapeur de sodium sur le sesqui-chlorure de chrome (Fremy).

Le chrome est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques-unes sont employées dans les arts.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série d'oxydations du chrome peut être comparée à celle du manganèse et à celle du fer : elle comprend les composés suivants :

Protoxyde de chrome.....	CrO, découvert par M. Péligot ;
Deutoxyde de chrome.....	Cr^3O^4, id. ;
Sesqui-oxyde de chrome.	Cr^2O^3 ;
Bi-oxyde de chrome	CrO^2 ;
Acide chromique	CrO^3 ;
Acide perchromique	Cr^2O^7, découvert par M. Barreswill.

Nous ne parlerons que du sesqui-oxyde de chrome et de l'acide chromique.

SESQUI-OXYDE DE CHROME ANHYDRE. Cr^2O^3.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau et dans les alcalis ; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné ; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très-difficilement par les acides.

Le sesqui-oxyde de chrome chauffé au rouge vif perd une partie de son oxygène ; lorsqu'on le maintient au rouge sombre, il absorbe au contraire de l'oxygène et se transforme en bi-oxyde de chrome CrO^2 (M. Krüger).

Cet oxyde est irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très-élevée.

Le soufre est sans action sur cet oxyde ; mais les vapeurs de sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure de chrome.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome forment des chromates.

Le sesqui-oxyde de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure, il se dégage du mercure et de l'oxygène, et l'oxyde de chrome reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert : $2(CrO^3,Hg^2O) = Cr^2O^3 + O^5 + 4Hg$;

2° En calcinant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrome ;

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre ; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de chrome et du sulfate de potasse : $2CrO^3,KO + S = Cr^2O^3 + SO^3,KO$; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau (M. Lassaigne);

4° En calcinant un mélange de 3 parties de chromate de potasse, et de 2 parties de sel ammoniac ; il se produit de l'oxyde de chrome, de l'eau, de l'azote et du chlorure de potassium ;

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué : il se forme du sesqui-oxyde de chrome et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages ;

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse : ce sel se transforme en oxyde de chrome cristallin et en chromate de potasse neutre que l'on dissout dans l'eau :

$$2(2CrO^3,KO) = Cr^2O^3 + 2(CrO^3,KO) + O^3.$$

7° On produit de l'oxyde de chrome cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très-durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate neutre de potasse à l'action du chlore : il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome cristallisé, et il se dégage de l'oxygène : $2(CrO^3,KO) + 2Cl^2 = 2ClK + Cr^2O^3 + O^5$ (Fremy).

8° On peut obtenir de l'oxyde de chrome en cristaux durs et brillants en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'acide chlorochromique : $2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O$. On obtient ainsi des cristaux d'un vert noirâtre, qui présentent la forme octaédrique, comme l'alumine et l'oxyde de fer cristallisés, avec lesquels le sesqui-oxyde de chrome est isomorphe. Ces cristaux sont aussi durs que le corindon, ils rayent le verre comme le diamant. Leur densité est égale à 5,21 (M. Wœhler).

HYDRATES DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

1° *Oxyde métachromique.* — Quand on précipite à froid un sel de chrome violet par l'ammoniaque, on obtient un hydrate dont la composition, après dessiccation dans le vide, est représentée par la formule $Cr^2O^3,9HO$. Cet hydrate est soluble dans l'acide acétique, dans l'ammoniaque et la potasse étendue.

Les influences les plus faibles, telles que l'action de l'eau bouillante ou l'action prolongée de l'eau froide, le contact des dissolutions salines concentrées, une dessiccation prolongée dans le vide ou à l'air libre, un frottement de quelques instants, suffisent pour rendre l'oxyde métachromique insoluble dans les réactifs précédents et le changer en oxyde hydraté ordinaire.

La transformation des sels de chrome violets en sels verts, par l'action de la chaleur, doit être attribuée au changement moléculaire que subit l'oxyde métachromique, qu'on peut regarder comme formant la base des sels violets.

Soumis à la double influence d'un sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre, l'oxyde métachromique se dissout en produisant des composés d'un beau rose violacé. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un composé dans lequel la présence de l'acide chlorhydrique et celle de l'oxyde de chrome est complétement dissimulée.

Quand on abandonne au contact de l'air la dissolution de ce composé, elle laisse déposer une matière violette insoluble qui donne par l'action des acides une nouvelle série de sels ayant pour base un oxyde de chrome ammoniacal $Cr^2O^3,4AzH^3$ (sels roséo-chromiques). Cette base exige, comme l'oxyde de chrome, 3 équivalents d'acide pour former des sels neutres (Fremy).

2° *Oxyde hydraté ordinaire.* — C'est le précipité gris bleuâtre qu'on obtient en traitant un sel de chrome par la potasse ou mieux par l'ammoniaque et desséchant le produit pendant longtemps à l'air libre ou dans une étuve à 100°.

L'oxyde de chrome hydraté est entièrement soluble dans la potasse et la soude, et forme une liqueur d'un beau vert ; cette dissolution se décompose même spontanément, et laisse précipiter un oxyde hydraté d'un vert d'herbe, qui est complétement insoluble dans la potasse et la soude (Fremy).

3° *Oxyde bi-hydraté* $Cr^2O^3,2HO$. — Cet oxyde est d'un beau vert émeraude et présente une grande importance comme couleur.

On le fabrique en chauffant au rouge sombre un mélange de 3 parties d'acide borique cristallisé et de 1 partie de bichromate de potasse, avec une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie épaisse. La masse se boursoufle en dégageant de l'oxygène ; on l'épuise par l'eau, qui dissout du borate de potasse et laisse pour résidu l'oxyde de chrome bi-hydraté.

Cet hydrate retient ordinairement des traces d'acide borique. Bien qu'il ait pris naissance à la température rouge, il se décompose à 300° et noircit en dégageant de l'eau. Il est très-stable, résiste à l'action de la potasse en fusion et ne se dissout que dans les acides bouillants (M. Guignet).

ACIDE CHROMIQUE. CrO^3.

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement ; il est sans odeur, sa saveur est styptique et désagréable ; il teint la peau en jaune. Cet acide peut cristalliser en octaèdres oblongs qui sont hydratés. Il se décompose par la chaleur en sesqui-oxyde de chrome et en oxygène : $2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière.

L'acide chromique est très-soluble dans l'eau et même déliquescent ; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre : il est également soluble dans l'alcool hydraté ; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique, en

le transformant en sesqui-oxyde de chrome. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

L'acide chromique agit comme un oxydant énergique.

Une dissolution aqueuse de cet acide, exposée au soleil, se décompose lentement, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesqui-oxyde de chrome : $3CrO^3 = CrO^3,Cr^2O^3 + O^3$.

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et le transforme en sulfate de sesqui-oxyde de chrome : $3SO^3 + 2CrO^3 = 3SO^3,Cr^2O^3 + O^3$. Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique, et le décompose ensuite. On doit prendre pour cette préparation 5 parties de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique est transformé par l'acide sulfureux en sulfate de sesqui-oxyde de chrome : $2CrO^3 + 3SO^2 = 3SO^3,Cr^2O^3$.

L'acide sulfhydrique décompose aussi l'acide chromique, donne naissance à de l'eau, à du sesqui-oxyde de chrome, et à un dépôt de soufre : $2CrO^3 + 3SH = 3HO + 3S + Cr^2O^3$.

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrome, et dégage du chlore :

$$2CrO^3 + 6ClH = 6HO + Cr^2Cl^3 + Cl^3.$$

Préparation. — On peut obtenir l'acide chromique en décomposant le chromate d'argent en léger excès par l'acide chlorhydrique, ou en traitant le bichromate de potasse par l'acide hydrofluosilicique ; mais on suit ordinairement un procédé beaucoup plus expéditif, qui permet de préparer en peu de temps 20 à 30 grammes d'acide chromique.

Ce procédé consiste à faire une dissolution saturée de bichromate de potasse à 40 ou 50°, et à mêler peu à peu à cette dissolution une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré du commerce. L'acide sulfurique forme, avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange en longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine, ou une lame de verre, on les laisse égoutter, et on les porte sur une plaque de porcelaine dégourdie ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement 1 à 2 centièmes d'acide sulfurique ; on peut les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant la liqueur par une petite

quantité de bichromate de baryte ; il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'acide chromique ; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur (M. Fritzsche).

CHROMATES.

Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur ; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesqui-oxyde de chrome.

Les chromates alcalins et les chromates de chaux, de strontiane et de magnésie sont solubles dans l'eau ; les autres chromates sont insolubles.

Tous ces sels sont décomposés par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore :

$$2(CrO^3,KO) + 8ClH = 8HO + 2ClK + Cr^2Cl^3 + 3Cl.$$

Les chromates solubles sont ramenés, en présence d'un acide, à l'état de sesqui-oxyde de chrome, par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'alcool et un grand nombre de substances organiques.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes ; les chromates acides sont d'un rouge orangé. Ces sels ont un pouvoir tinctorial très-intense ; une quantité presque impondérable de l'un d'eux suffit pour teindre en jaune un litre d'eau. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb et de bismuth, en rouge les sels de mercure, en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSE. CrO^3,KO.

Ce sel est d'un jaune citron ; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement ; 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties, l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très-puissante ; 1 partie de ce sel colore sensiblement 40000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres. Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable. Il est vénéneux à faible dose ; sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un jaune rouge.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Préparation. — On obtient le chromate neutre de potasse en calcinant dans un four à réverbère 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de protoxyde de chrome, qui est mélangé à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrome en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec l'acide sulfurique étendu, ou avec l'acide azotique qui précipitent la silice et l'alumine. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse qu'on sépare assez facilement, par cristallisation, du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

On peut obtenir économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrome avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxydante. La masse calcinée contient du chromate de chaux; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, dont on ajoute un léger excès. Il ne reste plus qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé (M. Jacquelain).

Le tableau suivant indique la composition des différents fers chromés qui servent à préparer le chromate de potasse :

	Var.	L'Isle-à-Vaches.	Silésie.	Baltimore.	Oural.	Styrie.
Oxyde de chrome..	37	37,0	32,3	51,6	53,0	55,5
Peroxyde de fer...	35	36,0	41,0	35,0	34,0	33,0
Alumine.....	21	22,5	16,0	10,0	11,0	6,0
Silice.....	2	5,0	8,0	3,0	1,0	2,0

Le fer chromé pur est en grains très-petits, ou en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatants comme la houille, et assez durs pour rayer le verre. On le rencontre ordinairement en rognons dans les roches de serpentine (Var).

BICHROMATE DE POTASSE. $2CrO^3,KO$.

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un rouge orangé foncé ; sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool ne le dissout pas. Ce sel est inaltérable à l'air ; il est toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé dans l'eau et à de très-basses températures.

Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée; il donne en se refroidissant une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit en une multitude de petits cristaux qui ont la même forme que les cristaux obtenus par la voie humide (M. Mitscherlich).

A une température très-élevée, le bichromate de potasse perd de l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesqui-oxyde de chrome, qui est cristallin et d'une belle couleur verte : $2CrO^3,KO = CrO^3,KO + CrO^{1\frac{1}{2}} + O^{\frac{1}{2}}$.

Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesqui-oxyde de chrome; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesqui-oxyde de chrome.

On peut préparer le bichromate de potasse, en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et forme des cristaux d'un rouge clair qui sont très-solubles, et fusibles sans décomposition ; ils ont pour formule :

$$(2CrO^3,KO),(SO^3,KO).$$

CARACTÈRES DES SELS DE CHROME.

Les sels de sesqui-oxyde de chrome sont d'un beau vert émeraude, ou de couleur améthyste ou d'un rouge carmin. Ils se se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une belle liqueur verte, d'où l'oxyde se précipite par l'action de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un

excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complétement et donnant une liqueur rougeâtre si le sel est à l'état violet.

Carbonates alcalins. — Précipité vert, se dissolvant dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. Cyanoferrure de potassium. Cyanoferride depotassium. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate de sesqui-oxyde de chrome.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Les sels de sesqui-oxyde de chrome, fondus avec le borax, le colorent en vert foncé : chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transforment en chromate jaune de potasse qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très-intense, et par les différents précipités qu'il forme dans les dissolutions métalliques.

SESQUICHLORURE DE CHROME. Cr^2Cl^3.

A l'état anhydre, ce chlorure est d'une belle couleur fleur de pêcher : il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et sont douces au toucher comme le talc.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrome, le mélange s'échauffe, et le sesquichlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de 1/10000 de protochlorure pour produire ce singulier phénomène (M. Péligot).

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent agir comme le protochlorure de chrome, et déterminer la dissolution du sesquichlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur (Pelouze).

La dissolution ainsi préparée est verte, et ne diffère en rien de celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique.

On prépare le sesquichlorure de chrome anhydre, en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrome et de charbon. On forme avec ces deux substances et une petite quantité d'eau des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec; il se sublime de belles lames fleur de pêcher, qui viennent se

déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

CHLORHYDRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME. $Cr^2O^3,3ClH,6HO$.

Ce corps doit être considéré non comme un chlorure, mais comme un chlorhydrate d'oxyde (M. Chevreul). On obtient le chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrome 1° en dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrome anhydre à l'aide du protochlorure; 2° en traitant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique; 3° en faisant chauffer du chromate de potasse avec un excès d'acide chlorhydrique.

La transformation du chromate de potasse en chlorhydrate de chrome, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, est beaucoup plus rapide, lorsqu'on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'alcool qui réduit l'acide chromique.

Le chlorhydrate de chrome se présente sous la forme d'une masse verte, déliquescente. Une température qui dépasse 100° le décompose et produit des oxychlorures (M. Moberg).

Lorsqu'on le chauffe à 250° dans un courant d'acide chlorhydrique ou de chlore, il perd à l'état d'eau tout l'hydrogène qu'il contient, et se change en sesquichlorure anhydre violet : Cr^2Cl^3.

(*) COBALT (Cb = 369,00).

Le cobalt a été isolé en 1733 par Brandt.

Il est très-difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

On obtient le cobalt métallique en réduisant l'oxyde de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt.

L'oxyde de cobalt peut être aussi réduit par l'hydrogène, et si l'on opère à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer. Le chlorure de cobalt soumis, au rouge, à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et du cobalt métallique.

Le cobalt peut être obtenu en culot : il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Sa cassure est à grains très-fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être 8,6.