

CHIMIE DES SELS DE CHROME UTILISÉS EN TANNERIE

Le chrome Cr = 52 a plusieurs dérivés oxygénés :

Cr O₂ - *oxyde chromeux* dans lequel le chrome est divalent et auquel correspondent les sels chromeux.

Cr₂ O₃ - *oxyde chromique* dans lequel le chrome est trivalent et auquel correspondent les sels chromiques - sulfate : Cr₂ (SO₄)₃ - Chlorure : Cr Cl₃.

Cr O₃ - *anhydride chromique* dans lequel le chrome est hexavalent et auquel correspondent les chromates et les bichromates.

Cr O₄ - *anhydride perchromique* dans lequel le chrome est octavalent et auquel correspondent des composés peroxygénés, les perchromates.

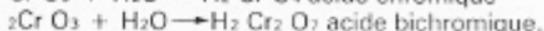
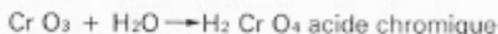
Les sels chromeux très instables s'oxydent très facilement pour donner les sels chromiques correspondant à Cr₂ O₃.

Les perchromates également instables se réduisent facilement en milieu légèrement acide directement en sels chromiques (Cr₂ O₃) sans passer par le stade chromate ou bichromate (Cr O₃). L'apparition fugace de ces perchromates se produit parfois lors du dosage du chrome dans les solutions de sels de chrome.

Pratiquement il reste à considérer les dérivés de l'anhydride Cr O₃ et ceux de l'oxyde Cr₂ O₃.

L'ANHYDRIDE CHROMIQUE

Cr O₃ cristallise en aiguilles rouge-orangé. La solution peut renfermer deux acides :



Ces produits n'ont jamais été isolés mais on connaît leurs sels :

- les chromates alcalins Na₂ Cr O₄ - K₂ Cr O₄,
- les bichromates alcalins Na₂ Cr₂ O₇ - K₂ Cr₂ O₇.

A noter que seuls les sels alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles.

On peut passer du chromate au bichromate par action d'un acide fort :



Les produits intéressants pour la tannerie sont les bichromates.

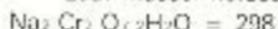
Le bichromate de sodium cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$; il est orangé ;
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces cristaux absorbent facilement l'humidité, ils sont déliquescents.

Le bichromate de potassium cristallise sans eau, il est aussi orangé ;
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Contrairement au bichromate de sodium il n'absorbe pas l'humidité ; il est plus facile à conserver.

Leur masse moléculaire est peu différente :



et par conséquent leur teneur en chrome est sensiblement la même : 34,9 % pour $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 35,37 % pour $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Le bichromate de sodium est plus utilisé, malgré quelques inconvénients, parce qu'il est plus facile à préparer et moins cher.

Le bichromate de sodium en milieu acide est un oxydant énergique et au cours de ces réactions se transforme en sel de chrome trivalent c'est-à-dire correspondant à Cr_2O_3 .

En opérant en milieu sulfurique on arrive au sulfate de chrome suivant l'équation ci-après dans laquelle R est un réducteur divalent.
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{R} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{RO} + 4\text{H}_2\text{O}$.
Cette réaction est importante car c'est un moyen de préparer les solutions ou les sels de chrome utilisés pour le tannage à un bain (voir page 32).

LES SELS CHROMIQUES

Ce sont les sels correspondant à l'oxyde Cr_2O_3 dans lesquels le chrome est trivalent. Les deux sels importants sont le chlorure et surtout le sulfate.

Le comportement des solutions de sels chromiques est très particulier et leurs propriétés, principalement leur action tannante, ne peuvent être expliquées sans appliquer à leur cas la théorie de Werner des sels complexes. Tous les résultats des travaux de recherche dans ce domaine font appel à cette théorie.

Théorie de Werner

D'après cette théorie, on admet que les sels chromiques sont constitués de deux sortes d'ions :

1. Un cation qui est un ion complexe contenant le chrome et pouvant contenir en même temps un ou plusieurs radicaux acides (Cl , SO_4) dissimulés à leurs réactifs.

2. Un ou plusieurs anions, constitués par des radicaux acides décelables par leurs réactifs.

On représente conventionnellement l'ion complexe à l'intérieur de deux crochets, tandis que les anions décelables sont disposés à l'extérieur.

Dans l'ion complexe, le chrome possède deux sortes de valences :

a. Les valences principales qui sont les électrovalences habituelles. Ces valences peuvent être saturées soit à l'extérieur, soit à l'intérieur des crochets.

Lorsque les valences principales sont saturées par des radicaux décelables par leurs réactifs, ces ions sont disposés à l'extérieur des crochets. Si elles sont saturées par des radicaux non décelables c'est-à-dire masqués à leurs réactifs, ces ions sont placés à l'intérieur des crochets. L'atome de chrome a trois valences principales.

b. Les valences secondaires au nombre de 6 par atome de chrome présentent le caractère particulier de pouvoir être saturées soit par des radicaux tels que Cl , SO_4 , OH soit par des molécules entières H_2O , NH_3 , cette saturation ne pouvant s'effectuer qu'à l'intérieur des crochets (valences intérieures du complexe).

Les différents constituants atomes, radicaux, molécules possèdent donc aussi des valences secondaires. Ainsi l'atome de chlore possède à côté de son électrovalence, une valence secondaire, il est de même pour le radical (OH). Le radical (SO_4) et tous les autres bivalents possèdent deux valences principales et deux valences secondaires. Par contre les molécules telles que H_2O , NH_3 dépourvues de valences principales ne possèdent qu'une valence secondaire.

Conventionnellement dans les formules développées, on représente les valences principales par un trait continu et les valences secondaires par un trait interrompu court (pointillé).

Exemple :

En traitant du chlorure chromique anhydre par de l'ammoniaque liquide, on obtient un sel jaune soluble dans l'eau.