

d'un très-beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes, d'un rouge foncé (M. Roth).

Acide métastannique. $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$ (1).

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complètement en une poudre blanche, à laquelle on a donné le nom d'*acide métastannique*.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition : $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 5\text{HO}$.

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

Cet acide se combine seulement à 1 équivalent de base et donne des *métastannates*, dont la formule générale est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}\text{MO} + 4\text{HO}$.

L'acide métastannique donne aux verres une couleur opaline; il entre dans la composition des émaux et du *pink-colour* employé à donner à la faïence la couleur rouge-sang; on prépare cette couleur en calcinant au rouge un mélange de 100 parties de bi-oxyde d'étain, 34 de craie, et une partie d'oxyde de chrome.

Acide stannique. $\text{SnO}^2 + \text{HO}$.

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides; il a pour formule $\text{SnO}^2 + \text{HO}$, lorsqu'il est desséché dans le vide: si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complètement, devient jaune, et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique*.

Stannates.

Ces sels sont représentés par la formule générale : SnO^2MO . Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus anhydres. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus; l'acide stannique s'y dissout très-sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}$, et celui de l'acide stannique est SnO^2 .

C'est donc à tort qu'on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et qu'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

Caractères distinctifs des sels d'étain.

Sels au minimum.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, et possèdent une saveur styptique très-persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout ordinairement sans les altérer; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent: la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants:

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition pro-

longée, cet hydrate se transforme en protoxyde d'étain cristallisé, de couleur olive.

Carbonate de potasse. — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux.

Cyanoferride de potassium. — Précipité blanc.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun de SnS, soluble dans les sulfures alcalins persulfurés.

Sulfhydrate d'ammoniaque. Sulfure de potassium. — Précipité brun soluble dans un grand excès de réactif, lorsque celui-ci contient des polysulfures.

Iodure de potassium. — Précipité blanc devenant jaune et souvent rouge.

Chlorure d'or. — Lorsque la dissolution est très-étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

Bichlorure de mercure. — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très-divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique, qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

Sels au maximum.

Les caractères de ces sels se rapportent tous au bichlorure d'étain qui est le seul sel d'étain au maximum que l'on connaisse.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc assez soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux

réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

Protochlorure d'étain. SnCl.

Équiv. = 94,5.

On obtient le chlorure d'étain anhydre en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorure de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide; la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation: on obtient alors des cristaux dont la composition est représentée par la formule $\text{SnCl} + 2\text{HO}$. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse; introduit dans un flacon de chlore, il s'enflamme et se transforme en un liquide incolore qui est le bichlorure d'étain. Il est volatil, et distille au rouge blanc. Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux: il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve dans le commerce cristallisé en aiguilles transparentes.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique; il se dissout sans altération dans une petite quantité d'eau additionnée d'acide chlorhydrique: lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose partiellement en oxychlorure SnO, SnCl insoluble et en acide chlorhydrique qui empêche la décomposition de l'autre portion de la liqueur.

Quand on le chauffe, il se déshydrate; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain anhydre passe à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une petite quantité d'acide stannique.

Le protochlorure d'étain a une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain; aussi l'emploie-t-on comme désoxydant ou comme déchlorurant. Il absorbe très-rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure d'étain et d'acide stannique. Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure et ensuite à l'état métallique.

La solution de protochlorure d'étain, par suite de la facilité avec laquelle elle fixe l'oxygène, est un réducteur énergétique. Versée

dans les sels de mercure ou d'argent, elle en précipite le métal; les sels de sesquioxyde de fer sont ramenés par elle à l'état de sels de protoxyde. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (*pourpre de Cassius*).

Usages. — Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxydant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesquioxyde de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le sesquioxyde de manganèse. Ces sesquioxydes sont ramenés par le protochlorure d'étain à l'état de protoxydes, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

Bichlorure d'étain. SnCl_2 .

Équiv. = 130.

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre, appelé aussi

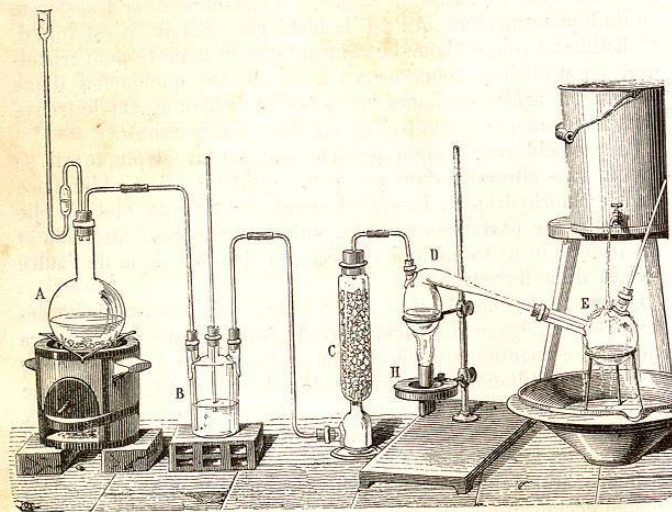


Fig. 52.

liqueur fumante de Libavius : 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé et réduit en poudre; 2° en soumettant à l'action d'un excès de chlore sec l'étain légèrement chauffé (*fig. 52*).

Pour obtenir le bichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$), appelé dans le commerce *oxymuriate d'étain*, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le bichlorure d'étain anhydre est liquide et incolore; il répand à l'air des fumées blanches épaisses, parce qu'il est très-volatil à la température ordinaire et que sa vapeur, en se combinant avec l'eau contenue dans l'air, forme un hydrate qui, étant fixe, se liquéfie en fines gouttelettes. Cette propriété l'a fait appeler *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le bichlorure d'étain est plus lourd que l'eau, sa densité est 2,28. On peut le distiller sans lui faire éprouver aucune décomposition; son point d'ébullition est à 120°. Sa densité de vapeur est égale à 9,2 (M. Dumas).

Il a une grande affinité pour l'eau, et se combine avec ce liquide en dégageant de la chaleur; quelques gouttes d'eau versées dans le chlorure y produisent un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se forme ainsi un hydrate cristallisable qui a pour formule : $\text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$, qui se dissout en toute proportion dans l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, mais qui se décompose partiellement en acide chlorhydrique et en acide stannique lorsqu'on le met en présence d'une grande quantité d'eau pure.

Usages. — Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain*; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs vapeurs*, et surtout pour faire des couleurs d'*application*. Les teinturiers l'emploient pour rehausser l'éclat de la cochenille et la transformer en couleur écarlate.

Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain en proportions égales produit dans les sels d'or un précipité violet, connu sous le nom de *pourpre de Cassius*, et employé pour dorer la porcelaine

Protosulfure d'étain. SnS .

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain (CS_2, SnS), le sulfarséniate d'étain (AsS_5, SnS), etc.

Ce sulfure s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique : pour le préparer par

voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

Bisulfure d'étain. SnS_2 .

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide. On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches.

La réaction est très-complexe; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent, en même temps qu'une certaine quantité de soufre et de sel ammoniac; et l'on trouve à une petite distance du fond du ballon une couche cristalline d'*or mussif*.

Dans cette opération, le sel ammoniac, pour se volatiliser, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils, et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'*or mussif* est d'un jaune d'*or*; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse: dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium qui se combine avec le sulfure d'étain non décomposé.

L'*or mussif* sert à bronzer le bois; il est aussi employé pour frotter les coussins des machines électriques.

Extraction de l'étain.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui présentent le moins de difficultés, car on retire toujours ce métal de l'acide stannique (*cassitérite*), qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent; puis il est soumis au *grillage*. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent et se désagrègent. On bocarde le schlich grillé, et on le soumet à un nouveau lavage, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérent et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés on arrive à donner à un minerai très-pauvre une grande richesse. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est immédiatement soumis à la réduction.

La réduction s'opère soit dans un four à réverbère, soit, plus ordinairement, dans un four à manche (*fig. 53*). On charge le minerai et le charbon par couches alternatives, et l'on donne le vent. La réduction a lieu par le carbone et l'oxyde de carbone.

L'étain fondu se rassemble dans un creuset F; quand celui-ci est plein, on fait écouler le métal dans un autre creuset I, où on l'agite avec des tiges de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz qui proviennent de la carbonisation du bois amènent à la surface les matières étrangères; on enlève les crasses et on coule l'étain dans des lingotières.

Le métal ainsi obtenu est impur; il contient toujours un peu de cuivre, de fer, d'arsenic, de plomb ou d'antimoine. — On raffine cet étain en le chauffant faiblement sur la sole inclinée d'un petit four à réverbère. Il s'opère une liqutation; l'étain fond le premier, entraînant une faible proportion des métaux étrangers. L'opération répétée plusieurs fois donne le métal sensiblement pur.

Alliage d'étain et de fer (fer-blanc).

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer: ces alliages sont cassants, plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils

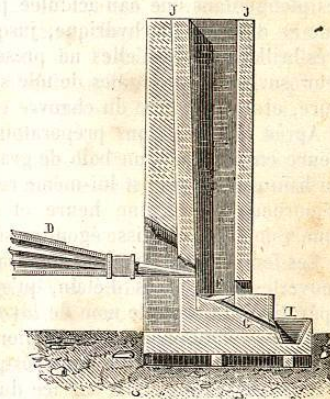


Fig. 53.