

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 (CdI₂. — 6dI₂). — 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.

L'oxyde d'antimoine fond au rouge et se volatilise au rouge vif.

Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène en passant partiellement à l'état d'acide SbO^5 qui, uni à l'oxyde, forme le composé SbO^5, SbO^5 .

L'oxyde d'antimoine se dissout dans le bitartrate de potasse et forme l'émétique. Il joue le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques comme l'acide sulfurique; il joue le rôle d'acide vis-à-vis de la potasse.

1057. Acide antimonique (SbO^5 . — Sb^2O^5). — Lorsqu'on chauffe de l'antimoine en poudre avec de l'acide azotique concentré, ou avec de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique, il se produit une poudre blanche qui est l'acide antimonique hydraté (SbO^5, HO) (M. Fremy). Cet acide est monobasique; il forme avec les alcalis les antimoniates.

1058. Antimoniate de potasse. — On obtient l'antimoniate de potasse en chauffant un mélange de 100 gr. d'azotate de potasse et de 25 gr. d'antimoine. L'antimoniate de potasse est utilisé en médecine.

1059. Acide méta-antimonique. — On obtient un acide bibasique ($SbO^5, 2HO$) en décomposant par l'eau, le perchlorure d'antimoine, ou en traitant les méta-antimonates par les acides. Cet acide, appelé par M. Fremy acide *méta-antimonique*, forme deux espèces de sels : les méta-antimonates neutres $2KO, SbO^5$ et les méta-antimonates acides ou biméta-antimonates KO, HO, SbO^5 .

1060. Méta-antimoniate neutre de potasse. — L'antimoniate de potasse fondu avec son poids de carbonate de potasse donne le *méta-antimoniate de potasse neutre*, qui, traité par un excès d'eau, donne le *biméta-antimoniate*.

1061. Biméta-antimoniate de potasse. — Le biméta antimoniate ($KO, HO, SbO^5 + 5HO$), récemment préparé, est employé pour précipiter la soude et reconnaître les sels de cette base.

REMARQUE. — On rapproche les hydrates de l'acide antimonique de ceux de l'acide phosphorique. L'acide antimonique devient l'acide *méta-antimonique*, analogue à l'acide méta-phosphorique. L'acide méta-antimonique de M. Fremy devient l'acide *pyro-antimonique*, analogue à l'acide pyro-phosphorique.

Ces acides chauffés perdent leur eau, puis abandonnent de l'oxygène et donnent le composé (SbO^5, SbO^5).

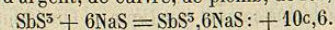
1062. Trisulfure d'antimoine (SbS^3 . — Sb^3S^3). — Le sulfure d'antimoine (*stibine*) se trouve en filons dans les terrains anciens. C'est un corps solide gris de plomb; il cristallise en prismes droits à base rhombe. Sa densité est, 6,42. Il est volatil au rouge blanc : $Sb + S^3 = SbS^3$ (noir ou orangé) : + 17c.

On obtient du sulfure d'antimoine amorphe, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de chlorure d'antimoine. Ce corps est rouge orangé; il est insoluble dans l'ammoniaque; il est soluble dans les sulfures alcalins, vis-à-vis desquels il joue le rôle de sulfure acide. Le *foie d'antimoine* est un sulfure double d'antimoine et de potasse.

Le sulfure d'antimoine est réduit, sous l'influence de la chaleur, par le gaz hydrogène, avec formation d'acide sulfhydrique. Le charbon le réduit de même en formant du sulfure de carbone. Les métaux tels que le fer, le zinc et le cuivre le réduisent en formant un sulfure, et mettent l'antimoine en liberté. On utilise quelquefois cette action du fer pour préparer l'antimoine.

Nous avons vu (267, 2°) que l'acide chlorhydrique décompose le sulfure d'antimoine à une température peu élevée et donne de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure d'antimoine forme des sulfures doubles avec les sulfures alcalins et avec les sulfures d'argent, de cuivre, de plomb, de fer, etc. :



1063. Oxydesulfures. — Le sulfure d'antimoine chauffé au contact de l'air s'oxyde peu à peu en dégageant de l'acide sulfureux. L'oxyde formé et mélangé de sulfure non attaqué, fond facilement en une masse vitreuse d'oxydesulfure d'antimoine que l'on appelle le *verre d'antimoine*. Le *vermillon d'antimoine* et le *safran d'antimoine* sont des oxydesulfures d'antimoine.

1064. Kermès. — Le kermès, employé en médecine, est un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine, en partie libres et en partie combinés, le premier avec du sulfure de sodium, le second avec de la soude. Pour le préparer, on chauffe pendant 2 heures, dans une chaudière en fonte, 1 partie de sulfure d'antimoine pulvérisé, mêlé avec 22p,5 de carbonate de soude cristallisé et 250 parties d'eau. L'acide carbonique se dégage, le sulfure d'antimoine et la soude, réagissant l'un sur l'autre, donnent de l'oxyde d'antimoine et du sulfure de sodium qui s'unissent, le premier avec une portion de la soude, le second avec le sulfure d'antimoine non attaqué. On a donc un sulfure double d'antimoine et de sodium et un antimonite de soude, tous deux solubles dans l'eau bouillante, mais se décomposant par refroidissement de la liqueur; de sorte que, lorsqu'on laisse refroidir le liquide filtré, il se dépose du sulfure d'antimoine, avec un peu de sulfure double d'antimoine et de sodium; et de l'oxyde d'antimoine, avec de l'antimonite de soude. C'est ce qui constitue le kermès, poudre brune, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide chlorhydrique.

1065. Soufre doré d'antimoine. — On l'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique la liqueur froide d'où s'est déposé le kermès. Cette liqueur contenait encore du sulfure d'antimonite avec un excès de polysulfure de sodium; l'acide chlorhydrique en précipite du sulfure d'antimoine (SbS^3), mêlé de pentasulfure d'antimoine (SbS^5), produit par la combinaison du sulfure ordinaire avec le soufre provenant de la décomposition du polysulfure de sodium.

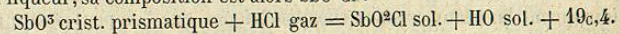
1066. Pentasulfure d'antimoine (SbS^5). — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure d'antimoine. C'est une poudre rouge orangé, qui joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins. Chauffé, il abandonne du soufre et se change en trisulfure.

1067. Trichlorure d'antimoine. — Beurre d'antimoine ($SbCl^3$). — On le prépare en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il reste un chlorure acide que l'on évapore et que l'on distille.

C'est un corps solide, transparent, incolore, à structure cristalline. Il fond à 75°,2. Sa densité à l'état liquide est 2,666. Il bout vers 250°.

Il absorbe rapidement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence.

En présence de l'eau, il est partiellement décomposé et donne de l'acide chlorhydrique et un précipité blanc (*poudre d'Algaroth*), qui est un oxychlorure d'antimoine. La décomposition s'arrête quand il y a 150 gr. d'acide chlorhydrique libre par litre de liquide (M. Ditte). Ce précipité cristallise lentement au sein de la liqueur; sa composition est alors SbO^2Cl :



$2SbO^5 \text{ crist. prismatique} + HCl \text{ gaz} = Sb^2O^3Cl \text{ sol.} + HO \text{ sol.} + 20c, 6.$ (M. Guntz). Cet oxychlorure est décomposé par l'eau bouillante en acide chlorhydrique et oxyde d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine forme des chlorures doubles avec les chlorures alcalins

Il est employé en médecine comme caustique, et l'oxychlorure comme vomitif.

1068. Perchlorure ou pentachlorure d'antimoine (SbCl_5). — On le prépare en faisant passer un courant rapide de chlore sec sur de l'antimoine contenu dans une cornue tubulée (fig. 589). Le perchlore va se condenser en un liquide jaune dans le récipient. Ce composé se forme avec incandescence quand on projette dans le chlore de l'antimoine en poudre.

Le perchlore d'antimoine, solidifié dans un mélange réfrigérant, fond à -6° ; il se volatilise en se décomposant partiellement en trichlore. Il attire l'humidité de l'air et se transforme en une masse cristalline de perchlore hydraté.

1069. Tribromure d'antimoine (SbBr_3). — Ce corps se produit par la combinaison de l'antimoine et du brome dissous dans le sulfure de carbone. Il fond à 94° et bout à 270° . Au contact de l'eau il donne un oxybromure.

L'iode d'antimoine se produit par la combinaison de l'antimoine avec l'iode dissous dans le sulfure de carbone; il jouit de propriétés analogues.

1070. Antimoniure d'hydrogène (SbH_3). — Ce corps se prépare, comme l'arseniure d'hydrogène, par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc. Il prend encore naissance quand on verse du chlorure d'antimoine ou de l'émétique dans un appareil à l'hydrogène.

C'est un gaz incolore, décomposable par la chaleur en antimoine et hydrogène. L'anneau qu'il produit dans le tube de l'appareil de Marsh se distingue de l'anneau d'arsenic par sa moindre volatilité.

1071. Caractères des sels d'antimoine. — Les sels solubles d'antimoine, sauf les tartrates, se décomposent au contact de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci contienne une proportion déterminée d'acide libre; ils donnent avec l'acide sulhydrique un précipité rouge orangé, soluble dans les sulfures alcalins. Les alcalis y déterminent un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Une lame de fer ou de zinc précipite l'antimoine en poudre noire.

BISMUTH.

Équiv. Bi = 212.

Poids atom. Bi = 212.

1072. Analogie du bismuth et de l'antimoine. — A côté de l'antimoine se place le bismuth, qui s'en rapproche par ses propriétés physiques et chimiques; il a été décrit par Agricola dès le seizième siècle.

1073. État naturel. — Extraction. — Le bismuth se trouve en Bohême, en Saxe, en Transylvanie, à l'état natif, mêlé avec du quartz. Pour le séparer de sa gangue, il suffit de le chauffer dans un tube de fonte incliné; le métal fond et coule à la partie inférieure. Le bismuth ainsi obtenu n'est pas pur, il contient d'ordinaire un peu d'arsenic et de soufre; on le purifie en le fondant avec du nitre. Pour avoir du bismuth chimiquement pur, on calcine l'azotate de bismuth avec un mélange de carbonate de soude et de charbon.

1074. Propriétés. — Le bismuth est un métal d'un blanc jaunâtre, à cassure lamellaire. Sa densité est 9,85. Il fond à 264° (Rudberg) et se solidifie par refroidissement en beaux cristaux rhomboédriques, que l'on peut mettre à nu en décantant la masse, comme pour le soufre, avant que la solidification soit complète. Les cristaux ainsi obtenus sont couverts d'une pellicule irisée d'oxyde.

Le bismuth augmente de volume en se solidifiant. Fondu dans un tube de

verre, il en détermine la rupture au moment de sa solidification, exactement comme fait l'eau, au moment de son passage à l'état de glace.

Le bismuth se volatilise au rouge blanc. Il est inaltérable à l'air à froid, mais il brûle à une température élevée en donnant de l'oxyde.

Il n'attaque que très lentement les acides sulfurique et chlorhydrique. L'acide azotique le dissout rapidement.

Allié à d'autres métaux, il en augmente la fusibilité. L'alliage $\text{Bi}^2\text{Sn}^2\text{Pb}$ fond à 94° , il se dilate de 0° à 55° , puis se contracte jusqu'à 55° , où il occupe un volume plus petit qu'à 0° ; au-dessus de 55° , il se dilate jusqu'à la fusion.

	Bi	Pb	Sn	Cd	Fusion.
alliage de Newton.	8	5	5	»	$94^\circ,5$
de Darcet.	2	1	1	»	95°
de Wood.	7	2	2	2	63°

1075. Oxyde de bismuth (BiO^3 — Bi^2O^3). — On le prépare anhydre en décomposant par la chaleur l'azotate de bismuth. Il est alors pulvérulent, jaune paille, sa densité est 8,2. Il fond au rouge en une masse vitreuse jaune, comme la litharge; il attaque les creusets plus énergiquement que ce dernier corps.

On obtient l'oxyde hydraté en ajoutant un excès de potasse à une dissolution d'azotate de bismuth. La poudre blanche amorphe ainsi obtenue, mise à bouillir avec la potasse, donne l'oxyde anhydre cristallisé.

1076. Acide bismuthique (BiO^3 ou Bi^2O^3). — On l'obtient hydraté BiO^3, HO en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde de bismuth tenu en suspension dans une dissolution de potasse caustique. On le débarrasse de l'excès d'oxyde de bismuth, en le laissant digérer avec l'acide azotique étendu. C'est un corps pulvérulent, rouge clair, qui, à 150° , devient anhydre et brun; il est décomposable à une température élevée en oxygène et en un composé d'acide bismuthique et d'oxyde de bismuth $\text{BiO}^3, \text{BiO}^3$.

1077. Trisulfure de bismuth (BiS^3 ou Bi^2S^3). — Le sulfure de bismuth naturel (*bismuthine*) isomorphe du sulfure d'antimoine, a l'éclat métallique et cristallise en prismes droits à base rhombe.

1078. Trichlorure de bismuth (BiCl^3). — On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur du bismuth contenu dans une cornue tubulée (fig. 589), légèrement chauffée. Le chlorure distille et va se solidifier dans le récipient. C'est un corps solide et transparent, à structure cristalline; il absorbe l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. — Il est ramené à l'état de BiCl^3 par le bismuth, le phosphore, etc.

Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des chlorures alcalins. Il absorbe le gaz ammoniac et forme avec lui des composés définis: $\text{BiCl}^3, 2\text{AzH}^3$ — $\text{BiCl}^3, 4\text{AzH}^3$.

On obtient un chlorhydrate de chlorure de bismuth cristallisé ($\text{BiCl}^3, 2\text{HCl}$) en dissolvant le bismuth dans l'eau régale et évaporant lentement.

Le chlorure de bismuth se dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'eau pure le décompose en acide chlorhydrique et en oxychlorure, *blanc de perle*; la formule est $\text{BiCl}^3, 2\text{BiO}^3 + 3\text{HO}$ ou mieux $\text{BiO}^3\text{Cl} + \text{HO}$.

En ajoutant à la dissolution de chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique, de l'hyposulfite de soude en excès, et du chlorure de potassium, on obtient un hyposulfite double de bismuth et de potasse $\text{BiO}^3, 5\text{S}^2\text{O}^2 + 5(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 2\text{HO}$, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool (M. Ad. Carnot).

1079. Azotate de bismuth ($\text{BiO}^3, 3\text{AzO}^3 + 3\text{HO}$). — On le prépare en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique concentré. Il cristallise en gros prismes obliques à base parallélogramme, incolores, déliquescents.

Ce sel se décompose, au contact de l'eau, en acide et azotate basique, jusqu'à ce que le liquide contienne par litre 85 gr. d'acide azotique libre (M. Ditte).

1080. Azotate basique (sous-nitrate) de bismuth ($\text{BiO}^5, \text{AzO}^5 + \text{HO}$). — On le prépare en versant dans un grand excès d'eau le nitrate obtenu en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique. Sa formule est $\text{BiO}^5, \text{AzO}^5 + \text{HO}$. Ce sel contient souvent des traces de plomb (M. Ad. Carnot). C'est une poudre blanche, cristallisée, insipide, employée en médecine contre la diarrhée. Lavée longtemps avec de l'eau bouillante, elle perd de l'acide azotique et laisse comme résidu un autre sous-nitrate $2\text{BiO}^5, \text{AzO}^5$ (M. Ditte).

Le blanc de fard est un mélange des deux azotates basiques; il résulte d'un lavage peu prolongé du premier azotate basique.

1081. Caractères des sels de bismuth. — Les sels de bismuth sont incolores. Ils sont dissociables par l'eau.

L'acide sulfurique y produit un précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins. Les alcalis y déterminent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. Le fer et le zinc le précipitent de ses dissolutions à l'état métallique.

Les phosphates solubles forment dans les sels de bismuth un précipité insoluble dans l'acide azotique très étendu. Cette réaction est utilisée (M. Chancel) pour doser l'acide phosphorique. Le bismuth peut se doser à l'état métallique, à l'état de chromate ou d'oxychlorure.

ÉTAIN.

Equivalent Sn = 59. Poids atomique Sn = 118.

1082. État naturel. — Métallurgie. — Le seul minerai d'étain que l'on exploite est le bioxyde (*cassitérite*). Il existe très abondamment en Angleterre, en Saxe et aux Indes, à la presqu'île de Malacca et dans l'île de Banca; on le trouve dans des filons qui traversent les roches granitiques ou dans les sables qui proviennent de la désagrégation de ces roches. On en rencontre en France de petites quantités sur la côte de Piriac, près de Nantes, et à Vaulry, près de Limoges. Il est mêlé avec d'autres minéraux: sulfures et arséniures de fer, de cuivre, de plomb.

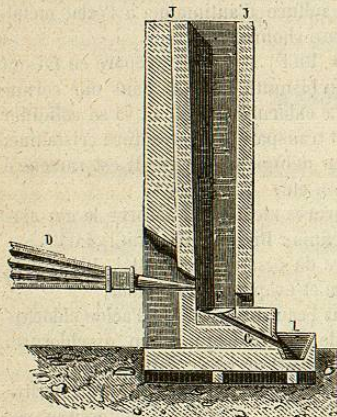


Fig. 387. — Four à manche.

est de nouveau bocardée et lavée: les oxydes formés sont en poudre très légère; ils sont entraînés par l'eau, tandis que le bioxyde d'étain, plus dense, reste.

1 mangé.

1084. Traitement chimique. — Le bioxyde d'étain, mêlé avec du charbon de bois, est chauffé dans un four à manche (fig. 387), où une machine soufflante injecte de l'air par la tuyère D. L'oxyde d'étain est réduit par l'oxyde de carbone, et le métal se rassemble à l'état liquide dans un creuset F. Quand le creuset est plein, on fait passer le métal en fusion dans un second bassin J, où on l'agite avec des branches de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz qui proviennent de la carbonisation du bois amènent à la surface toutes les matières étrangères; on enlève les crasses et on coule le métal dans des moules.

L'étain ainsi obtenu est impur: il contient toujours un peu de cuivre, de fer, d'arsenic, de plomb et d'antimoine.

1085. Affinage. — Pour l'affiner, on le réchauffe lentement sous une couche de charbon, sur la sole d'un fourneau à réverbère. L'étain pur fond le premier, et coule hors du fourneau, tandis que les alliages, moins fusibles, restent sur la sole. Si cette première *liquation* ne suffit pas, on en recommence une seconde. On obtient de cette façon le métal presque pur. — On l'a chimiquement pur en réduisant le bioxyde d'étain bien pur, par du charbon, dans un creuset brasqué.

1086. Propriétés physiques. — L'étain est un métal blanc, dont l'éclat rappelle celui de l'argent: frotté entre les doigts, il leur communique une odeur désagréable. C'est le plus fusible de tous les métaux usuels; il fond à 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier placée sur une plaque de tôle légèrement chauffée par sa face inférieure.

L'étain fondu, versé dans une boîte sphérique en bois et agité vivement, se divise en très petits grains. Il n'est pas volatil; sa densité est de 7,3.

Le métal cristallise par refroidissement: aussi la texture de l'étain est cristalline. Refroidi à -40° , l'étain perd son éclat métallique, devient gris, très friable; il augmente de volume, sa densité devient 5,95. L'étain ainsi modifié, chauffé à 35° , se contracte et reprend les propriétés de l'étain ordinaire. — L'étain est flexible; quand on le plie, il fait entendre un *cri* particulier, qui paraît provenir de ruptures de cristaux dans l'intérieur du métal. — L'étain est très malléable; on peut le réduire en feuilles minces; dans cette opération, il ne *s'érouit* pas, c'est-à-dire qu'il reste mou et flexible; cette propriété lui est commune avec le plomb; les autres métaux s'érouissent par le martelage ou le laminage. La tenacité de l'étain est peu supérieure à celle du plomb.

1087. Propriétés chimiques. — L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air froid, mais, quand on chauffe à 200° environ, on le voit s'oxyder à la surface, en donnant un mélange de protoxyde et de bioxyde d'étain. Une température très élevée le transforme en bioxyde avec incandescence. L'étain se combine directement avec presque tous les métalloïdes¹. Il ne

1. Chaleur dégagée dans la formation des composés de l'étain (M. Th. M. Berth.)
 $\text{Sn} + \text{O} = \text{SnO}$ hydraté: + 34c,9. $\text{Sn} + \text{O}^2 = \text{SnO}^2$ hydraté: + 67c,9.
 $\text{Sn} + \text{Cl} = \text{SnCl}$ anhydre: + 42c,0. $\text{Sn} + \text{Cl}^2 = \text{SnCl}^2$ liquide: + 64c,0.
 $\text{Sn} + \text{Br} = \text{SnBr}$ anhydre: + 35c,5. $\text{Sn} + \text{Br}^2 = \text{SnBr}^2$ anhydre: + 58c,7.

1 en refroidi. 2 temps plus.

décompose l'eau pure qu'au rouge, en donnant de l'hydrogène et du bioxyde d'étain. Il décompose l'eau à 100° en présence des alcalis avec lesquels le bioxyde d'étain peut se combiner. Il ne décompose pas l'eau en présence des acides étendus, parce que l'oxyde ne jouit que très faiblement de propriétés basiques.

L'étain n'attaque que très lentement l'acide sulfurique concentré.

Il décompose lentement à froid, et rapidement à chaud, l'acide chlorhydrique concentré, parce que le chlore dégage, en se combinant avec l'étain, plus de chaleur qu'en se combinant avec l'hydrogène.

L'étain chauffé avec de l'eau, du chlorure de sodium et du vinaigre, se dissout sensiblement en formant du protochlorure d'étain SnCl, qui se reconnaît à ce qu'il réduit les sels d'or.

L'acide azotique monohydraté n'est pas attaqué par l'étain; ce métal réagit avec une extrême violence sur l'acide azotique du commerce : il se forme du bioxyde d'étain, et il se dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en vapeurs rutilantes; il se forme en même temps de l'azotate d'ammoniaque $2(\text{AzO}^3, \text{H}^2\text{O}^2) = 80 + \text{AzH}^2\text{O}, \text{AzO}^3$.

L'acide azotique étendu (marquant 10° Baumé) oxyde l'étain, en donnant seulement quelques bulles d'un gaz qui est du protoxyde d'azote (H. Deville) : dans cette réaction, l'eau et l'acide sont décomposés; il se forme de l'azotate d'ammoniaque ou d'oxyammoniaque, et de l'azotate de protoxyde d'étain soluble, pendant qu'une partie de l'étain passe à l'état de bioxyde hydraté et soluble.

1088. Usages. — L'étain entre, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, dans la fabrication des bronzes et des alliages employés pour faire les mesures. Son inaltérabilité à l'air et l'innocuité de ses sels, quand ils sont en très petite quantité, le font employer pour la confection des plats et des couverts. On profite de sa malléabilité pour obtenir les feuilles minces qui servent à envelopper le chocolat et le thé.

10° d'étain et 100° d'aluminium forment un alliage qui est plus beau que l'aluminium, se travaille mieux, et se soude facilement (886).

Enfin, l'étain sert à l'étamage des vases de cuivre et de fer employés pour la cuisine. Les cuillers et les ustensiles de fer battu sont d'abord nettoyés avec du sable et essuyés; ils sont ensuite trempés dans un bain d'étain, et frottés avec des étoupes imbibées de sel ammoniac.

1089. Fer-blanc. — Le fer-blanc est de la tôle recouverte sur ses faces d'une mince couche d'étain. Pour le préparer, on décape la tôle en la plongeant dans l'acide sulfurique étendu, qui dissout la pellicule d'oxyde; on la frotte ensuite avec du sable, on la plonge dans du suif fondu, puis dans un bain d'étain couvert de suif. Quand on la retire, elle est étamée : il s'est formé à la surface du fer un véritable alliage de fer et d'étain recouvert d'étain pur. Le fer-blanc se conserve aussi bien que l'étain, tant que le fer n'a le contact de l'air par aucun de ses

1 point à trois.

points; mais, si en le coupant on met le fer à nu, l'oxydation marche plus rapidement que s'il n'y avait pas d'étain.

1090. Moiré métallique. — En lavant avec une dissolution d'acide chlorhydrique et d'acide azotique la surface du fer-blanc, on enlève la couche superficielle, et on rend visible la surface cristallisée de l'alliage d'étain et de fer. On a ainsi ce qu'on appelle le *moiré métallique*.

OXYDES D'ÉTAÏN.

1091. Protoxyde d'étain (SnO — SnO). — Il existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. On obtient l'hydrate blanc, en versant une dissolution de potasse dans une dissolution de protochlorure d'étain.

1092. Oxyde noir. — L'hydrate blanc, mis à bouillir avec une solution étendue de potasse, perd son eau et donne le protoxyde d'étain noir cristallisé. La même réaction se produit lentement à froid. Avec une solution concentrée de potasse on a : $2\text{SnO} + \text{KO} = \text{KO}, \text{SnO}^2 + \text{Sn}$.

1093. Oxyde brun. — L'oxyde noir, chauffé à 250°, décrépite, augmente de volume et devient pulvérulent, brun olive,

1094. Oxyde rouge. — On obtient le protoxyde d'étain rouge en précipitant le protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque, faisant bouillir quelques instants et évaporant ensuite à une douce chaleur.

Le protoxyde d'étain présente donc trois modifications (M. Fremy).

Le protoxyde d'étain, chauffé au contact de l'air, brûle avec incandescence et se change en bioxyde d'étain blanc.

1095. Bioxyde d'étain (SnO². — SnO²). — Le bioxyde d'étain se rencontre dans la nature, cristallisé en prismes droits à base carrée. On l'appelle *cassitérite*. Souvent on le trouve en fragments roulés, à couches fibreuses de teintes variées, imitant l'aspect des différentes zones de certains bois; on lui donne alors le nom d'*étain de bois*.

Le bioxyde d'étain, préparé artificiellement, présente des propriétés chimiques différentes suivant son mode de préparation : de là deux variétés de bioxyde d'étain : l'acide stannique et l'acide métastannique.

1096. Préparation et propriétés de l'acide stannique. — On traite une dissolution de bichlorure d'étain par le carbonate de soude ou le carbonate de chaux; il se produit un précipité qu'on lave sur un filtre et qu'on sèche. Sa composition est SnO² + HO.

Cet acide est soluble dans l'acide chlorhydrique, ainsi que dans l'acide sulfurique; il forme avec la potasse un stannate KO, SnO² + 5HO.

Chauffé à haute température, il devient insoluble dans les acides.

1097. Préparation et propriétés de l'acide métastannique. — On traite l'étain en grenailles par de l'acide azotique concentré; il se dégage du bioxyde d'azote, et la liqueur contient de l'azotate d'ammoniaque; l'étain est passé à l'état de bioxyde hydraté. Cet hydrate, étudié par M. Fremy, diffère de l'acide stannique. Sa formule est Sn²O¹⁰ + 10HO. Desséché à 100°, il perd la moitié de son eau et devient Sn²O¹⁰ + 5HO. Traité par la potasse, il donne le métastannate KO, Sn²O¹⁰ + 4HO.

Les métastannates, chauffés avec un excès d'alcali, se changent en stannates ordinaires. Les stannates ordinaires, chauffés seuls, se transforment en métastannates, avec séparation d'alcali qui devient libre.

1098. Usages. — Le bioxyde d'étain entre dans la composition des émaux. On emploie en teinture, comme mordant, un stannate de soude préparé en chauffant de l'étain avec de la soude et de l'azotate de soude.

PINCK COLOUR. — La couleur rouge connue sous ce nom, et qui sert à faire les ornements des faïences fines, est, suivant Malagutti, un stannate double de chrome et de chaux, obtenu en chauffant 100 parties de bioxyde d'étain avec 34 parties de craie et 4 parties de chromate de potasse.

SULFURES D'ÉTAIN.

1099. Protosulfure d'étain (SnS . — SnS). — On le prépare en traitant une dissolution d'un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfurique. C'est un corps brun noir, insoluble dans l'eau, insoluble dans les monosulfures alcalins, soluble dans le sulfhydrate sulfuré d'ammoniac, décomposable par l'acide sulfurique concentré. La combinaison du soufre avec l'étain donne le protosulfure avec incandescence.

1100. Bisulfure d'étain (SnS^2 . — SnS^2). — On l'obtient : 1° en faisant passer un courant d'acide sulfurique, dans un sel de bioxyde d'étain ; il est jaune, soluble dans les sulfures alcalins ; — 2° en faisant un amalgame de 60 gr. d'étain avec 50 gr. de mercure et le broyant avec 20 gr. de soufre en fleur et 20 gr. de sel ammoniac. On chauffe le mélange dans un matras de verre de 500^{cc} (fig. 588), d'abord doucement, puis progressivement, jusqu'au rouge sombre, que l'on maintient pendant

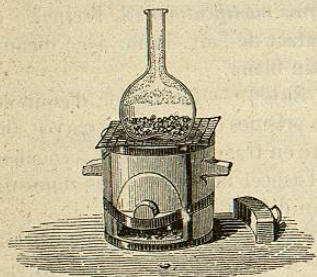


Fig. 588. — Préparation du bisulfure d'étain.

plusieurs heures. On trouve, après refroidissement, une matière jaune en écailles d'aspect métallique. On l'appelle aussi *or mussif* ; on l'emploie pour bronzer les statuets et les ornements de plâtre ; on en enduit les coussins des machines électriques.

CHLORURES D'ÉTAIN.

1101. Protochlorure d'étain (SnCl . — SnCl^2). — On prépare le protochlorure d'étain en chauffant 20 gr. d'étain en grenaille avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'opération s'exécute dans des vases de grès chauffés au bain de sable ; l'étain doit toujours être en excès. Quand l'acide est saturé, on décante la liqueur et on la concentre.

Si on arrête la concentration assez tôt, il se forme, par refroidissement des octaèdres obliques à base rhombe (M. de Marignac) dont la compo-

sition est $\text{SnCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ordinairement on pousse la concentration jusqu'à ce que la liqueur se prenne en masse cristalline par refroidissement.

1102. Propriétés. — Usages. — Le protochlorure d'étain est blanc, il a une saveur astringente ; il rougit la teinture de tournesol.

Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau, en se décomposant partiellement, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Au rouge, il distille.

Le protochlorure d'étain se dissout, sans altération, dans une petite quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'eau pure le décompose partiellement en donnant des oxychlorures et de l'acide chlorhydrique, qui facilite la dissolution de la partie non décomposée. L'eau bouillante le décompose en oxychlorure, acide chlorhydrique et protoxyde d'étain anhydre et cristallisé.

Le sel cristallisé, abandonné au contact de l'air, jaunit en absorbant de l'oxygène et de la vapeur d'eau : il contient alors de l'acide stannique, du bichlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique. Sa dissolution s'altère encore plus rapidement, aussi est-ce un réducteur très énergique ; elle réduit les sels de mercure et les sels d'argent et en précipite le métal ; elle ramène les sels de sesquioxyde de fer à l'état de sels de protoxyde. On peut, à l'aide du protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique, faire disparaître les taches de rouille faites sur le linge. Sa dissolution décolore le permanganate de potasse.

Cette propriété fait employer le protochlorure d'étain comme *rongeant*, en teinture, pour enlever les couleurs obtenues par le sesquioxyde de fer ou le bioxyde de manganèse ; il ramène ces corps à l'état de protoxydes solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

1103. Bichlorure d'étain (SnCl^2 — SnCl^4). — 1° ANHYDRE. — On prépare le bichlorure d'étain, appelé aussi *liqueur fumante de Libavius*, en traitant 20 gr. d'étain par un excès de chlore. L'étain est placé dans une cornue tubulée de 200^{cc} (fig. 589), que l'on chauffe légèrement. Un courant de chlore sec arrive par la tubulure et réagit sur le métal, qui brûle avec flamme. Le bichlorure produit va se condenser dans le récipient refroidi. Le liquide ainsi obtenu est coloré en jaune par un excès de chlore ; on le purifie en l'agitant avec un peu de protochlorure d'étain, et redistillant.

2° HYDRATÉ. — Le bichlorure d'étain hydraté, appelé dans le commerce *oxymuriate d'étain* ($\text{SnCl}^2 + 5\text{H}_2\text{O}$), s'obtient soit en attaquant l'étain par l'eau régale, soit, plus ordinairement, en faisant passer un courant de chlore gazeux dans le protochlorure d'étain, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus les sels d'or. On la concentre ensuite jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse cristalline par refroidissement.

1104. Propriétés. — Le bichlorure d'étain anhydre est un liquide incolore, sa densité est 2,18. Il bout à 120°, sa densité de vapeur est 9,2.

Au contact de l'air, il répand d'épaisses fumées blanches, parce que le chlorure anhydre est très avide d'eau et très volatil à la température ordinaire. Ses vapeurs forment avec l'eau de l'atmosphère un hydrate

1 gram. 2 parties.