

le sulfure de cadmium ainsi produit est employé dans les arts à cause de sa belle couleur.

ÉTAIN (Sn = 725,29).

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus ; il est presque aussi blanc que l'argent ; cependant son reflet est un peu jaunâtre ; il manifeste une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très-malléable ; on peut le réduire par le battage en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques ; aussi n'a-t-il pas de sonorité. Sa densité est 7,285, et n'augmente pas sensiblement par le martelage.

L'étain entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

L'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu qu'on abandonne à un refroidissement lent, cristallise en prismes à huit faces. Quand on décape l'étain par un acide, on reconnaît que sa texture est cristalline.

(*) Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, et on l'agite vivement, jusqu'à ce qu'il soit refroidi, avec un pinceau formé de fils de fer très-fins. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

L'étain n'agit pas sensiblement à la température ordinaire sur l'air sec ou humide ; aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération. Mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxyde rapidement, se transforme d'abord en protoxyde d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen du chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

L'étain décompose l'eau au rouge, en se transformant en acide stannique.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible, mais lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxyde d'étain, ou une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliée : $\text{Sn} + \text{ClH} = \text{SnCl} + \text{H}$. Le même acide étendu d'eau et froid ne dissout l'étain qu'avec une grande lenteur.

L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté $\text{Sn}^{\text{O}}_{10}\text{HO}$, insoluble dans un excès d'acide azotique. L'eau concourt à cette oxydation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azote de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer ; mais si l'on ajoute une petite quantité d'eau, l'action se décide tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, il y a production de chaleur et quelquefois même de lumière : le mélange entre en ébullition, et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très-faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain, et produit du bichlorure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène, et en produisant des métastannates solubles.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

L'étain du commerce contient ordinairement une petite quantité de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malacca. Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur, et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le re-

froidissement ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il contient des corps étrangers.

(*) Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes.

On le réduit en grenailles ou en lames, et l'on en pèse 50 grammes qu'on traite dans un matras par 400 ou 500 grammes d'acide chlorhydrique. Si le métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur; ce résidu répand une odeur fortement alliécée lorsqu'on le projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastannique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé par le filtre le sulfate de plomb, on divise la liqueur en deux parties. L'une traitée par le cyanoferrure de potassium, se colore en bleu, quand elle contient du fer; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle renferme du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant. On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et au bout de quelques heures cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté.

Lorsque l'étain ne renferme pas d'antimoine, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique insoluble et dissout les métaux étrangers; le précipité lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et calciné dans un creuset brasqué donne de l'étain pur.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malacca et de Banca ne renferment pas de proportions appréciables d'arsenic, et que les autres espèces d'étain en contiennent au plus 1/600, quantité tout à fait insuffisante pour donner à l'étain des propriétés vénéneuses.

OXYDES D'ÉTAIN.

Les différents oxydes d'étain présentent la composition suivante :

Protoxyde d'étain.....	SnO;
Acide métastannique.....	Sn ⁵⁰ O ¹⁰ , 10HO;
— stannique.....	SnO ² , HO;
Stannate de protoxyde d'étain.....	Sn ² O ³ = SnO ² , SnO;
Métastannate de protoxyde d'étain.....	Sn ⁶⁰ O ¹¹ = Sn ⁵⁰ O ¹⁰ , SnO.

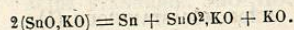
HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO, HO.

L'hydrate de protoxyde d'étain se prépare en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude; il se dégage de l'acide carbonique, et du protoxyde d'étain hydraté qui se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut jouer le rôle d'acide; il se dissout très-facilement dans la potasse et la soude, et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre; aussi lorsqu'on évapore, même dans le vide, une dissolution d'hydrate d'oxyde d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxyde d'étain à un certain point de la concentration, et détermine la précipitation du protoxyde d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et il se dépose de l'étain métallique :



OXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. SnO.

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues; il se dissout facilement dans les acides; chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou, et se transforme en acide stannique. Quand il est cristallisé, il est beaucoup moins altérable.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes; il peut être brun, noir ou rouge :

ces deux dernières modifications du protoxyde d'étain ont été trouvées il y a peu d'années (Fremy).

On obtient l'oxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

Une dissolution d'hydrate de protoxyde d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxyde d'étain, qui sont noirs.

L'hydrate de protoxyde d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, employée en quantité insuffisante pour le dissoudre; on obtient ainsi des cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. L'oxyde d'étain noir et cristallisé, obtenu par les deux méthodes précédentes, éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation; chaque cristal se transforme en un grand nombre de petites lames douces au toucher, de couleur olive, qui ressemblent à l'oxyde préparé par l'ammoniaque.

On peut préparer un oxyde d'étain anhydre d'un très-beau rouge de minium en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faisant bouillir l'oxyde pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et desséchant ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps 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 (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 monohy-

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

draté 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.

L'acide métastannique préparé par l'acide azotique est complètement insoluble dans l'ammoniaque; mais si on le dissout dans la potasse et qu'on le précipite par un acide, il devient gélatineux et soluble dans l'ammoniaque; dans cet état, il contient plus d'eau que lorsqu'il est cristallin; par la plus légère dessiccation, ou même par une ébullition de quelques minutes, il se déshydrate et revient à la modification insoluble dans l'ammoniaque.

Ce sel acide paraît former plusieurs hydrates qui jouissent de propriétés différentes; ces hydrates perdent complètement leur eau lorsqu'on les chauffe, même au-dessous du rouge.

MÉTASTANNATES.

On a admis pendant longtemps que l'acide métastannique avait pour formule : SnO^2 ; mais il est prouvé aujourd'hui que cette formule ne représente pas l'équivalent de l'acide métastannique, et que la quantité d'acide métastannique qui sature 1 équivalent de base est $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}$. Cet acide présente en outre la particularité remarquable de ne se combiner aux bases qu'à l'état d'hydrate, et de former des sels qui contiennent toujours une certaine quantité d'eau qu'ils ne perdent qu'en se décomposant. Les métastannates ont pour formule générale : $\text{Sn}^{\text{O}^{10}}, \text{MO}, 4\text{HO}$.

Le métastannate de potasse se prépare en dissolvant à froid l'acide métastannique dans la potasse; on ajoute un excès d'alcali qui précipite le sel qu'on recueille et qu'on dessèche.

ACIDE STANNIQUE. SnO^2, 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 SnO^2, 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 complète-

ment, devient jaune, et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

STANNATES.

Ces sels sont représentés par la formule générale : SnO_2, MO . 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 $\text{Sn}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}$, 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 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 prolongée, 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.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc d'oxalate d'étain.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc gélatineux.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Tannin.* — Précipité brun jaunâtre.

Sulphhydrate d'ammoniaque. Sulfure de potassium. — Précipité blanc soluble dans un grand excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

(*) *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 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.

(*) *Tannin*. — Précipité blanc gélatineux, n'apparaissant que lentement.

Sulphhydrate d'ammoniaque. — Précipité jauné soluble dans un excès de réactif.

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

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulphhydrate 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.

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 bichlorures 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. 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 est très-soluble dans l'eau, et s'y dissout en produisant un froid considérable: lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose en chlorhydrate de chlorure d'étain qui reste en dissolution, et en une combinaison insoluble d'oxyde d'étain et de chlorure non décomposé qui a pour formule: SnCl, SnO. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Le chlorure d'étain se dépose de ses dissolutions à l'état hy-

draté; cet hydrate a pour formule: SnCl, 2HO. 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 trace 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. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il produit des vapeurs rutilantes, et se change en acide métastannique.

Le protochlorure d'étain opère la réduction complète d'un grand nombre d'oxydes, tels que les oxydes d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent. Il réduit aussi les acides arsénieux et arsénique, et ramène au minimum d'oxydation les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, les acides tungstique et molybdique, etc. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (*pourpre de Cassius*). Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure, et ensuite à l'état métallique.

Le gaz ammoniac forme une combinaison avec le protochlorure d'étain (M. Persoz).

Les chlorures alcalins forment facilement des chlorures doubles avec le protochlorure d'étain.

Usages. — Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert à préparer le pourpre de Cassius.

Traité par l'acide azotique, il forme la *composition d'étain* des teinturiers. Il 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 sesqui-oxyde de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le peroxyde de manganèse.

Le protochlorure d'étain entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application et dans l'avivage du rouge turc.

BICHLORURE D'ÉTAIN. SnCl² (LIQUEUR FUMANTE DE LIBAVIUS).

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre: 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 courant de chlore sec l'étain légèrement chauffé (fig. 120).

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, 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 perchlorure d'étain anhydre est liquide et incolore, il répand des fumées blanches en se combinant avec l'eau contenue dans l'air : 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

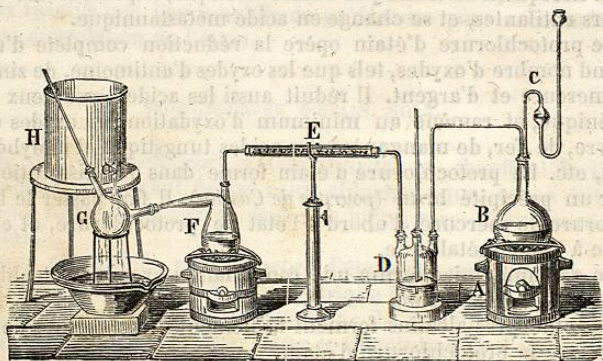


Fig. 120.

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; il se forme ainsi un hydrate cristallisable qui a pour formule : $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{HO}$. Ces cristaux perdent 3 équivalents d'eau par la dessiccation dans le vide (M. Lewy).

La dissolution de perchlorure d'étain se décompose en partie par l'évaporation, dégage de l'acide chlorhydrique et laisse un dépôt d'acide stannique.

L'alcool décompose le bichlorure d'étain en produisant un oxychlorure d'étain et de l'éther.

(*) Il existe probablement une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide métastannique. En effet, lorsqu'on dissout de l'acide métastannique dans de l'acide chlorhydrique, on obtient

une liqueur qui, par l'addition d'un excès d'acide, laisse déposer un précipité blanc non cristallin, bien différent de l'hydrate de bichlorure d'étain.

(*) Le bichlorure d'étain peut absorber l'acide sulfhydrique (M. Dumas) : il se combine avec l'hydrogène phosphoré, et forme un composé qui a pour formule $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PhH}^3$ (M. H. Rose).

Il se combine avec le chlorure de soufre, l'ammoniaque et un grand nombre de chlorures métalliques; il peut aussi s'unir à un grand nombre de corps organiques, tels que les éthers, l'essence d'amandes amères, etc. (MM. Kuhlmann et Lewy).

La combinaison de bichlorure d'étain et d'éther sulfurique a pour formule $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$.

Usages. — Le bichlorure d'étain entre dans la composition d'*é-tain*; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les couleurs vapeurs, et surtout pour faire des couleurs d'*application*. Il est connu dans le commerce sous le nom d'*oxymuriate d'étain*.

(*) SULFURES D'ÉTAIN.

Le soufre et l'étain se combinent dans les proportions suivantes :

Protosulfure	SnS ;
Sesquisulfure.....	Sn^2S^3 ;
Bisulfure.....	SnS^2 .

Ces composés correspondent, comme on le voit, aux oxydes d'étain.

(*) 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 pur.

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^3, 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.

(*) SESQUISULFURE D'ÉTAIN. Sn^2S^3 .

Ce corps est sans importance; il s'obtient en chauffant au rouge obscur du protosulfure d'étain avec un excès de soufre.

(*) 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 précipite de cette dissolution par les acides.

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

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 au fond du ballon une couche cristalline d'or musif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, en se volatilisant, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur latente, 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 musif 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.

Chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre, il fait entendre une violente explosion, et forme du sulfate et du stannate de potasse.

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. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, il chasse l'acide carbonique, et forme du sulfostannate de potasse (SnS^2, KS).

Le bisulfure d'étain se décompose par la chaleur, et donne un mélange de protosulfure et de sesquisulfure d'étain.

L'or musif 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, qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai d'étain se trouve ordinairement dans les terrains anciens à l'état cristallin, dans les granites, les porphyres, les schistes, etc. Celui qui se rencontre dans les terrains d'alluvion donne le métal le plus estimé.

Le minerai cru est strié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent. Lorsqu'il s'agit d'un minerai provenant de filons ou de *stockworks*, on le soumet ensuite à un grillage soigneusement exécuté dans des fours à réverbère, surtout dans le but d'en séparer le fer, le soufre et l'arsenic.

Le grillage décompose les pyrites cuivreuses, ferrugineuses et arsenicales. Lorsque le minerai contient du cuivre, on retire ce métal par le lessivage de *schlichs* grillés; l'arsenic est recueilli à l'état d'acide arsénieux dans des chambres de condensation interposées entre le four de grillage et sa cheminée. On bocarde le schlich grillé, et on le soumet à un nouveau lavage, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérulent 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 minerai d'alluvion n'a jamais besoin de subir un grillage et un lavage subséquent. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est immédiatement soumis à la réduction.

La fusion des minerais d'étain se fait par deux méthodes différentes, suivant la nature des minerais.

Les minerais des terrains d'alluvion qui donnent un métal très-pur sont réduits par le charbon de bois dans un fourneau à manche (fig. 121); ceux des mines sont traités par la houille dans des fours à réverbère.

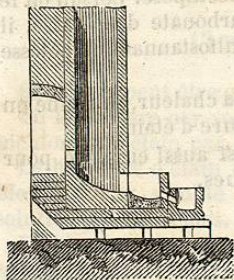


Fig. 121.

La figure 121 représente le fourneau à manche qui sert en Saxe à la réduction des minerais d'étain : le métal est purifié par décantation dans des bassins qui sont placés à la base du fourneau.

ALLIAGE D'ÉTAÏN 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 contiennent ; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie l'étain du fer par liquation.

On a analysé un alliage cristallisé qui était formé de 3 équivalents de fer et de 1 équivalent d'étain (M. Lassaigue).

On donne le nom de *fer-blanc* à la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui se trouvent en contact avec le fer sont un véritable alliage de ce métal et d'étain ; celle qui forme la surface est de l'étain.

Le fer-blanc est très-précieux pour les usages domestiques, car il présente la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, c'est-à-dire d'enlever les couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très-brillantes et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les feuilles de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable.

Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, on les passe au bain d'étain, qui est lui-même recouvert de graisse. Les feuilles séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille de fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique sont toujours recouvertes d'un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte de nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très-pur, de manière à fondre l'excès d'étain qui recouvre la surface du fer-blanc ; on brosse la feuille, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un bain de suif fondu qui fait écouler l'excès d'étain. Pour terminer la préparation des feuilles de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer, ce qu'on fait en les frottant avec du son.

Le fer-blanc offre l'aspect de l'étain ; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure ou un trou qui mette le fer à découvert ; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

MOIRÉ MÉTALLIQUE.

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui forment la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les couches inférieures qui prennent une apparence cristalline et chatoyante ; c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer, pour moirer le fer-blanc, les mélanges suivants :

- 1° 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique ;
- 2° 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique ;
- 3° 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 2 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très-pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que présente le fer-blanc ordinaire ; si la couche d'étain était trop mince, les cristaux mis à nu seraient toujours petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide : on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques ; on arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau ; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

On peut modifier à volonté l'aspect du moiré, en changeant le

mode de cristallisation de l'étain. Dans l'état ordinaire, l'étain qui recouvre le fer-blanc est refroidi lentement, et ses cristaux sont volumineux. Mais si l'on fait chauffer le fer-blanc, de manière à faire fondre l'étain, qu'on saupoudre la feuille avec du sel ammoniac, afin de réduire l'oxyde formé, et qu'on la plonge rapidement dans de l'eau froide, l'étain affecte la forme de petits cristaux radiés : si l'on traite ensuite par de l'eau acidulée une plaque ainsi préparée, on obtient un moiré qui présente l'aspect du granit.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très-agréable.

Usages de l'étain. — L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensiles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. La fabrication des feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très-utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or musif, le pourpre de Cassius, le *pink color*, la laque minérale, etc.

PLOMB (Pb = 1294,50).

Le plomb est d'un gris bleuâtre, il est ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très-mou. On sait qu'on peut ployer facilement des lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est facilement rayé, même par l'ongle : frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est 11,445 ; celle du plomb du commerce est 11,352 seulement. La densité de ce métal, au lieu d'augmenter, semble diminuer légèrement par l'érouissage ; toutefois, lorsqu'on le comprime fortement dans une bague, sa densité devient un peu plus considérable.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces ; on obtient des fils de plomb très-

déliés qui sont très-flexibles, mais qui ont peu de ténacité ; un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à 334° ; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très-visibles. Il possède la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxyde de plomb, ce qui lui donne de la dureté.

Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques-unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter, pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Le plomb exposé à l'air humide se recouvre d'une couche grise de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde rapidement, et donne naissance à du carbonate de plomb hydraté qui est blanc et cristallisé : la présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation : aussi le plomb ne s'oxyde-t-il que superficiellement dans l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution.

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très-difficilement ; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, et forme de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb ; le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Le plomb se combine avec l'oxygène en trois proportions, et produit les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb.....	Pb ² O ;
Protoxyde de plomb.....	PbO ;
Oxyde puce de plomb ou acide plombique.....	PbO ² .

Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et former des composés que l'on nomme *miniums*.

(*) SOUS-OXYDE DE PLOMB. Pb²O.

Cet oxyde a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb ; son existence a été mise hors de doute par les expériences de MM. Boussingault et Pelouze.