

très-superficiellement et ne se volatilise pas. Il n'est point sensiblement attaqué à froid par l'acide nitrique.

La densité du métal est environ 4,7 à 15 degrés, densité qui le rapproche de l'aluminium. Comme ce dernier métal, d'ailleurs, il se dissout dans la potasse.

Les sels de gallium en solution acidulée ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, sauf en présence d'acétate d'ammoniaque et de beaucoup d'acide acétique libre. Ils sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'oxyde de gallium est soluble dans l'ammoniaque en excès.

MOLYBDÈNE Mb.

Équiv. = 46,07.

L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Scheele en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine.

Le molybdène fut retiré quelques années plus tard, de l'acide molybdique, par Hielm et par Pelletier, puis étudié par Berzelius.

Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat. Sa densité est 8,615. Il raye le verre et la topaze avec facilité. Il ne fond qu'à une température bien supérieure à celle de la fusion du platine; il paraît cependant un peu plus facile à fondre que le rhodium et le tungstène. M. Debray n'a réussi à fondre le molybdène qu'en le chauffant dans un creuset de charbon protégé contre l'oxydation par une enveloppe en chaux, à l'aide de la flamme du chalumeau oxydrique. Encore, dans ces conditions, contient-il 4 à 5 pour 100 de charbon, ce qui doit lui donner de la fusibilité.

Le molybdène est inaltérable à l'air à la température ordinaire mais, si on le chauffe, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun et enfin à l'état d'acide molybdique. Si on le porte de suite à une haute température, il brûle sans flamme, en donnant des fumées d'acide molybdique qui cristallise sur les corps froids voisins.

Le molybdène n'est dissous ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène et le change en acide molybdique. L'eau régale le dissout aisément. L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux. Le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse, à l'aide de la chaleur. Si l'on fait passer du chlore gazeux sur le métal chauffé, il se transforme en chlorure volatil.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène à une température très-élevée.

Le molybdène forme avec l'oxygène, les composés : MbO , Mb^2O^3 , MbO^2 , et un acide représenté par MbO^3 .

Acide molybdique MbO^3 .

Cet acide anhydre est blanc et devient jaune par la calcination; il est fusible et volatil : il peut être obtenu ainsi cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire; il est plus soluble à chaud. Sa dissolution est légèrement acide.

Les acides minéraux, l'acide phosphorique excepté, ne le dissolvent qu'en petite quantité. Il se combine avec l'acide phosphorique en formant des acides phospho-molybdiques.

On connaît l'acide molybdique à l'état soluble; il a été préparé pour la première fois par Graham en soumettant à la dialyse la solution de molybdate de soude dans l'acide chlorhydrique en excès. Après plusieurs jours, le sel marin et l'acide chlorhydrique ont traversé le dialyseur, et laissé la dissolution d'acide molybdique à l'état de pureté.

On reconnaît facilement l'acide molybdique en fondant cet acide avec un peu de carbonate de soude, reprenant par un peu d'eau et ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution de molybdate de soude ainsi obtenue; si on plonge alors dans la liqueur une lame de cuivre bien décapée, elle prend une belle couleur bleu d'azur due à la formation d'un oxyde inférieur (molybdate d'oxyde de molybdène).

On prépare l'acide molybdique au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

Caractères distinctifs de l'acide molybdique.

L'acide molybdique, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, se change d'abord en MbO^2 , et enfin en molybdène si l'on chauffe très-fortement.

L'acide non calciné se dissout dans les acides. Les dissolutions sont incolores; la solution chlorhydrique en contact avec du zinc se colore bientôt en brun, en gris ou en bleu, suivant les degrés de concentration.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité brun-rouge.

Décoction de noix de galle. — Précipité vert.

Acide sulfhydrique. — En petite quantité, coloration bleue; en grande quantité, précipité noir-brun. Le précipité MbS^3 se dissout dans les sulfures alcalins.

Sulfocyanure de potassium. — Dans la solution chlorhydrique, pas de coloration. En ajoutant un peu de zinc, coloration en rouge carmin par suite de la formation d'un sulfocyanure correspondant au protoxyde ou au sesquioxyde.

TUNGSTÈNE. Tu ou W.

Équiv. = 92,06.

L'acide tungstique a été découvert par Scheele en 1780. Peu de temps après, les frères d'Elluyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), et isolèrent ce métal en réduisant l'acide tungstique.

Le tungstène, préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé et peut prendre de l'éclat par le frottement; il est fixe et à peu près infusible. Chauffé à 150° du pyromètre, le tungstène s'agglomère, devient très-dur et se laisse à peine attaquer par la lime.

Sa densité est comprise entre 17,1 et 17,3 pour le métal réduit par le charbon, et entre 17,9 et 18,2 pour le métal réduit par l'hydrogène.

Le tungstène s'oxyde par le grillage, brûle et se transforme en acide tungstique; il en de même lorsqu'on soumet ce métal à l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale. Ce métal décompose l'eau au rouge vif.

On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique par le charbon à une très-haute température; toutefois, on n'obtient pas ainsi le métal pur, il contient toujours du carbone.

La réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène donne un métal d'une grande pureté, ou bien encore la décomposition du chlorure de tungstène par le sodium, comme l'ont proposé MM. Wöhler et H. Deville; dans ce cas, il est sans éclat et n'offre aucune texture cristalline (M. Riche).

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxyde TuO^2 , un acide TuO^3 , et un composé intermédiaire TuO^2, TuO^3 . Nous ne parlerons que de l'acide tungstique.

Acide tungstique.

On prépare facilement l'acide tungstique anhydre en chauffant au rouge un de ses hydrates.

M. Debray a obtenu des cristaux d'acide tungstique anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du tungstate de soude mélangé de carbonate de soude et chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine. L'acide tungstique ainsi obtenu cristallise dans le sel marin sous forme de prismes rectangulaires ou bien en trémies de couleur vert-olive foncé.

Quand on chauffe l'acide tungstique au rouge, il change de teinte, de jaune il devient orangé; mais par le refroidissement il reprend sa nuance primitive.

L'acide tungstique, même après sa calcination, est soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque.

On connaît deux hydrates insolubles d'acide tungstique: le premier $TuO^3, 2HO$, est blanc, et le second TuO^3, HO est jaune.

Caractères distinctifs des tungstates.

En faisant fondre l'acide tungstique avec les carbonates alcalins, on obtient facilement des tungstates solubles dans l'eau. Les acides précipitent ces dissolutions en blanc; le précipité devient jaune par l'ébullition; il est insoluble dans un excès d'acide (différence avec l'acide molybdique), mais soluble dans l'ammoniaque.

Chlorure de baryum, chlorure de calcium. — Précipités blancs.

Acétate de plomb, azotate d'argent, azotate de protoxyde de mercure. — Précipités blancs.

Cyanoferrure de potassium. — Avec addition d'un peu d'acide, coloration en rouge brun, puis précipité de même couleur.

Teinture de noix de galle. — Avec addition d'un peu d'acide, précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité. En acidifiant, précipité de sulfure de tungstène brun clair.

Protochlorure d'étain. — Précipité jaune; acidifiant par l'acide chlorhydrique, et chauffant, le précipité devient d'un beau bleu.

Zinc. — Dans une solution acidulée par l'acide phosphorique, la liqueur prend une coloration bleue.

ÉTAIN. Sn.

Équiv. = 59.

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*, et qui paraît provenir de ruptures produites dans l'intérieur du métal. 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 d'un chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

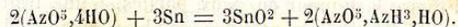
L'étain décompose l'eau au rouge, en se transformant en acide stannique.

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, et 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 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 $\text{Sn}^{\text{O}}\text{O}^{10} + 10\text{HO}$, insoluble dans un excès d'acide azotique; il se dégage du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes. 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. La réaction peut s'exprimer ainsi :



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 refroidissement 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 alliée lorsqu'on en 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 métastan-

nique 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 ² O ¹⁰ +10HO;
— stannique.....	SnO ² .HO;
Stannate de protoxyde d'étain.....	Sn ² O ² =SnO ² .SnO;
Métastannate de protoxyde d'étain..	Sn ⁶ O ¹¹ =Sn ² O ¹⁰ ,SnO.

Hydrate de protoxyde d'étain. SnO.HO.

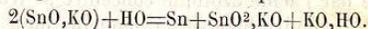
L'hydrate de protoxyde d'étain se prépare en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude; il se dégage de l'acide carbonique et du protoxyde d'étain hydraté qui se précipite.

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.

Équiv. = 67.

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 plus récemment (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. $\text{Sn}^{\text{O}^{10}} + 10\text{HO}$ (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-