l'état d'oxyde, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans les vases de formes variables où s'opère la distillation. La figure 117 représente le four employé en Belgique pour le minerai de zinc : *a* représente des cornues cylindriques dans lesquelles on introduit le mélange de charbon et de calamine. Chaque four contient 46 cornues ; elles présentent une légère

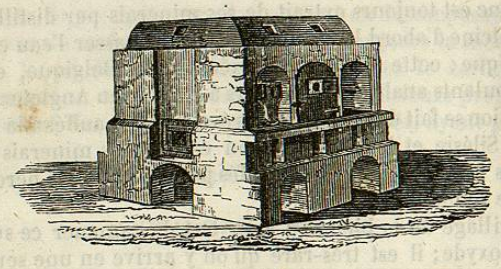

Fig. 118.

inclinaison d'arrière en avant : ces cornues communiquent avec un tube conique de fonte *b* dans lequel se fait la condensation du zinc, une allonge de tôle *c* retient et condense les vapeurs de zinc qui sont entraînées par le courant du gaz.

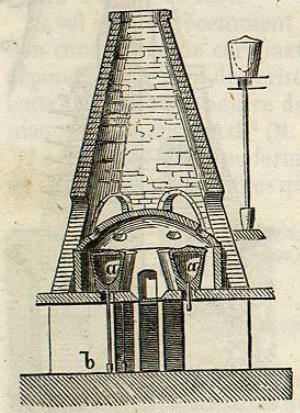

Fig. 119.

La figure 118 représente le fourneau employé en Silésie dans la métallurgie du zinc. La réduction s'opère dans des espèces de moufles accolées deux à deux et reposant à plat sur les deux côtés du four; les vapeurs de zinc traversent une allonge de terre appelée *botte* qui communique avec la moufle, et viennent se condenser dans un *pot* qui est endehors du fourneau.

En Angleterre la distillation du zinc se fait *per descensum* dans un appareil représenté figure 119. Le mélange est introduit dans les creusets *a*, *a*; le zinc distille et descend par des tubes verticaux dans les creusets inférieurs *b*, *b*.

Laminage du zinc. — Le zinc destiné au laminage est

d'abord purifié par une fusion ; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures : les couches inférieures où le plomb et le fer se sont concentrés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. Cette refonte se fait quelquefois dans des chaudières de fonte, mais le zinc se combine alors avec une petite quantité de fer; il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère dont la sole est d'argile réfractaire ; ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille : on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières. La température doit être aussi basse que possible.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très-rapprochées, sont comprises entre 120 et 150 degrés. En deçà et au delà de ces limites, le zinc devient cassant.

Usages. — Le zinc est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés, objets de moulerie, pour la construction des piles voltaïques, la fabrication du fer galvanisé, du laiton, du maillechort ou argentan, du blanc de zinc, etc.

(*) CADMIUM (Cd = 696,77).

Le cadmium est un métal d'un blanc bleuâtre, malléable et ductile, qui se trouve dans la nature à l'état de sulfure et accompagne ordinairement le zinc dans ses minerais. Il est plus fusible et plus volatil que le zinc ; aussi, dans les usines à zinc, les premiers produits de la distillation sont les plus riches en cadmium. Ces produits sont mis à part, et l'on en extrait le cadmium par une nouvelle distillation avec du charbon.

On ne connaît qu'un oxyde de cadmium CdO qui forme des sels, faciles à distinguer des sels de zinc, parce que la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, et l'acide sulfhydrique, ou les sulfures solubles, un précipité jaune,

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 alliacée : $Sn + ClH = SnCl + H$. 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 $Sn^5O^{10},10HO$, 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 alliacée 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	$Sn^5O^{10},10HO$;
— stannique	SnO^2,HO ;
Stannate de protoxyde d'étain.....	$Sn^2O^3 = SnO^2,SnO$;
Métastannate de protoxyde d'étain.....	$Sn^6O^{11} = Sn^5O^{10},SnO$.

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 :

$$2(SnO,KO) = Sn + SnO^2,KO + KO.$$

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 complétement 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 : $Sn^5O^{10},10HO$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $Sn^5O^{10},5HO$.

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.

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

L'acide métastannique préparé par l'acide azotique est complétement 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 complétement 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 Sn^5O^{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 : $Sn^5O^{10},MO,4HO$.

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 existe rà l'état anhydre ; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est Sn^5O^{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 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.

Sulfhydrate 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.