(*) *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.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune 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 sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. SnCl.

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 hydraté; 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. $SnCl^2$ (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

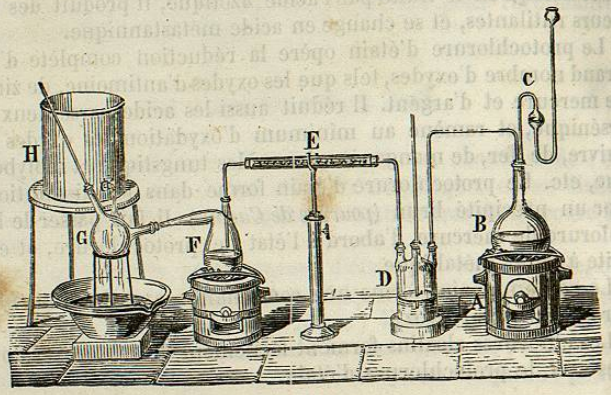

Fig. 120.

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 : $SnCl^2,5HO$. 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 $SnCl^2,PhH^3$ (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 $SnCl^2,(C^4H^5O)^2$.

Usages. — Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain;* on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs vapeurs,* et surtout pour faire des couleurs d'*application.* 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^5,SnS), etc.

Ce sulfure s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique : pour le préparer par voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

(*) 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 mussif*.

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

La réaction est très-complexe ; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent, en même temps qu'une certaine quantité de soufre et de sel ammoniac; et l'on trouve 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 *stockwerks*, 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.

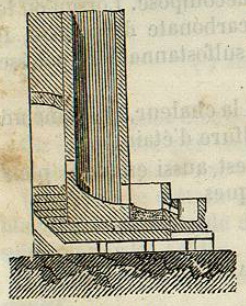

Fig. 121.

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'ÉTAIN ET DE FER (FER-BLANC).

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

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'écrouissage ; 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^2O ;
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. Pb^2O.

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.