

(*) FULMINATE D'ARGENT. $Cy^2O^3, 2AgO$.

Le fulminate d'argent se présente sous la forme d'une poudre cristalline ou de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 36 parties d'eau bouillante, sans action sur le papier bleu de tournesol et d'une saveur métallique.

Il détone violemment par le choc ou sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de l'acide sulfurique, du chlore, etc. 2 décigrammes de ce corps, projetés sur des charbons ardents, produisent autant de bruit qu'un coup de pistolet.

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulhydrique décomposent le fulminate d'argent sans produire de détonation, et donnent naissance à des acides particuliers qui ont été à peine examinés.

Le fulminate d'argent forme facilement des sels doubles. Quand on le traite par des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, on en sépare seulement la moitié de l'oxyde d'argent, et l'on obtient des fulminates doubles, qu'un excès de base alcaline ne peut décomposer. Ces sels doubles fulminent par le choc.

On prépare le fulminate d'argent en dissolvant une pièce de 25 centimes ou 2 grammes 25 centigrammes d'argent fin dans 45 grammes d'acide azotique à 40°. On verse dans la liqueur 60 grammes d'alcool à 83°, et on la porte à l'ébullition ; elle se trouble bientôt, et dépose du fulminate d'argent ; on éloigne la liqueur du feu, et l'on y ajoute par fractions 60 autres grammes d'alcool. Le fulminate d'argent se dépose peu à peu. On le lave sur un filtre avec de l'eau distillée, et on le sèche au bain-marie. Son poids est à peu près égal à celui de l'argent employé.

On doit prendre les plus grandes précautions dans la préparation de ce sel, et éviter l'emploi des baguettes de verre ou des corps durs qui détermineraient une détonation. Lorsque le fulminate est encore très-humide, on le divise en plusieurs parties pour éviter les accidents.

Le fulminate d'argent est employé à la fabrication de divers jouets fulminants, dont l'usage présente toujours des dangers.

(*) SULFATE D'ARGENT. SO^3, AgO .

Le sulfate d'argent cristallise en prismes incolores, brillants, qui ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids et

en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très-difficilement réduit par la chaleur ; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant ; cette dissolution laisse déposer en se refroidissant de petites aiguilles de sulfate d'argent ; l'eau-mère, abandonnée à elle-même pendant longtemps, donne des cristaux octaédriques.

Comme le sulfate d'argent est très-peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude ; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque ; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux incolores de sulfate d'argent bi-ammoniacal : $SO^3, AgO, 2AzH^3$.

En l'absence de l'eau, le sulfate d'argent ne s'unit qu'à un seul équivalent d'ammoniaque (M. H. Rose).

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent s'allie à un grand nombre de métaux ; mais les seuls alliages vraiment importants sont ceux que l'argent forme avec le cuivre et avec certains métaux inoxydables, comme l'or et le platine.

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Le cuivre s'allie à l'argent par voie de fusion, en toute proportion. Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs, et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très-considérable. Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au rouge sombre et au contact de l'air afin d'oxyder le cuivre, et à les plonger immédiatement dans de l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique ; ces acides dissolvent l'oxyde de cuivre, et mettent à nu

l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant, pour ainsi dire, à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une surface mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. Une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité égale à 10,200; en ne supposant ni contraction, ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être 10,331 (Thomson).

Les alliages de cuivre et d'argent à bas titre, abandonnés après leur fusion à un refroidissement lent, éprouvent une liquation qui amène des variations de titre s'élevant quelquefois jusqu'à 100 millièmes. Ces variations atteignent leur maximum dans un alliage formé de parties égales de cuivre et d'argent, et diminuent à mesure que la proportion d'argent augmente; les différences, encore très-sensibles dans les alliages monétaires, sont moins apparentes lorsque le titre est égal à 950 millièmes, comme dans les médailles: elles deviennent très-rares et presque insensibles dans les lingots provenant des ateliers d'affinage.

Les alliages de cuivre et d'argent s'altèrent assez rapidement à l'air humide, surtout au contact des matières organiques, quand la proportion de cuivre dépasse 100 millièmes. Lorsqu'on les soumet au grillage, le cuivre s'oxyde et entraîne une quantité notable d'argent. L'oxydation se ralentit à mesure que l'argent devient prédominant; il est toujours très-difficile d'enlever à l'argent par le grillage tout le cuivre qu'il contient.

Le soufre chauffé avec un alliage de cuivre et d'argent, en quantité insuffisante pour faire passer les deux métaux à l'état de sulfures, porte particulièrement son action sur le cuivre: la plus grande partie de ce métal se sépare à l'état de sulfure, en entraînant toutefois une certaine quantité de sulfure d'argent.

Les monnaies à bas titre sont connues sous le nom de *billon*.

Les pièces de six liards, les décimes à la lettre N, dont la démonétisation a été effectuée, étaient des alliages à 200/1000, fortement blanchis. Les pièces de 15 et de 30 sous, également retirées de la circulation, étaient au titre de 666/1000.

Les monnaies qui ont été conservées, et celles qu'on frappe actuellement en France, sont au titre de 900/1000, avec une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous de ce titre légal moyen (1).

(1) Depuis 1864, le Gouvernement fait refondre les pièces de 50 et de 20 centimes, qui sont remplacées par d'autres pièces de même valeur nominale et de même poids, mais au titre de 825 millièmes.

Les médailles contiennent plus d'argent; elles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Les titres des ouvrages d'orfèvrerie sont au nombre de deux; le plus employé pour la vaisselle et l'argenterie est celui de 950/1000. La tolérance est de 5/1000; ainsi un couvert qui contient 945/1000 d'argent pur est encore dans les limites de la loi.

On n'a pas fixé de limites pour les titres supérieurs au titre de 950/1000; le fabricant se trouve d'ailleurs intéressé à ne pas le dépasser.

Le second titre de l'argenterie est de 800/1000. La tolérance au-dessous de ce titre est de 5/1000.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait souvent entrer une petite quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre, et 100,00 de zinc.

PLAQUÉ.

On donne le nom de *plaqué* à des feuilles de cuivre qui sont recouvertes de feuilles d'argent.

Lorsqu'on se propose de plaquer une feuille de cuivre, on la gratte fortement à la surface, afin d'enlever tous les défauts et de la rendre parfaitement unie; on la passe ensuite au laminoir de manière à lui donner à peu près le double de son étendue primitive, et on la gratte de nouveau; elle est prête alors à recevoir l'argent.

Si l'on se propose de plaquer au vingtième, on prend un lingot d'argent fin d'un poids égal au vingtième du poids primitif du cuivre; on l'étend au laminoir de manière que sa surface soit un peu plus grande que celle du cuivre.

Les deux plaques étant ainsi préparées, on passe sur la surface de la plaque de cuivre une dissolution concentrée d'azotate d'argent; il se forme sur le cuivre un dépôt d'argent métallique très-divisé; on dit alors que la plaque est *amorcée*. On applique la surface amorcée sur la plaque d'argent; on redresse l'excédant de l'argent sur l'épaisseur du cuivre; on chauffe les deux plaques au rouge brun, et on les passe au laminoir de manière à réduire leur épaisseur à 1 millième environ. Les deux plaques sont alors soudées entre elles de manière à ne plus pouvoir être séparées.

AMALGAME D'ARGENT.

Le mercure et l'argent s'unissent en toutes proportions, même à froid.

Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe à travers une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide très-riche en argent, tandis que le liquide qui a traversé la peau ressemble au mercure par sa fluidité et son aspect, et ne retient qu'une très-petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé, connu sous le nom d'*arbre de Diane*, en mêlant 3 parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide azotique, avec 2 parties d'une dissolution également saturée de mercure dans l'acide azotique, et en introduisant dans cette dissolution 7 parties de mercure alliées à 1 partie d'argent. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, il s'est formé une multitude de cristaux brillants, qui s'étendent en ramifications jusqu'à la surface du liquide.

Un amalgame d'argent cristallisé a donné à l'analyse 63 parties de mercure et 35 parties d'argent (Berzelius).

Une tige d'argent qu'on laisse plongée dans du mercure se recouvre, à la longue, d'un amalgame cristallisé (M. Daniel).

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur; le mercure seul se volatilise; mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps à une température d'un rouge vif, l'argent peut retenir quelques millièmes de son poids de mercure.

On trouve souvent du mercure dans l'argent qui provient de l'exploitation des minerais d'argent par amalgamation.

L'amalgame d'argent peut être employé pour argenter le cuivre rouge, le bronze et le laiton. Il suffit de l'appliquer sur les pièces convenablement découpées, de chauffer pour volatiliser le mercure et de brunir. L'amalgame des argenteurs est, en général, formé de 85 parties de mercure et de 15 parties d'argent. Il paraît certain, cependant, que l'argenture se fait mal avec l'amalgame d'argent; aussi, avant la découverte de l'argenture galvanique, on argentait presque toujours à la feuille et à la sausse.

ARGENTURE DES GLACES.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal sous forme de couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. M. Liebig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique qui peut remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert dans l'étamage des glaces.

On a établi à Paris une usine qui a livré au commerce des glaces argentées de la plus grande beauté.

M. Léon Foucault a remplacé avec succès les miroirs métalliques des télescopes par des miroirs de verre argentés et polis.

DAGUERRÉOTYPE. — PHOTOGRAPHIE.

L'art de la photographie repose sur la propriété que présentent les sels d'argent de noircir sous l'influence de la lumière. On recouvre une plaque d'argent poli, ou de plaqué d'argent, d'une couche mince d'iodure d'argent, en l'exposant aux vapeurs d'iode; la plaque ainsi préparée est placée au foyer d'une chambre obscure; l'iodure d'argent est décomposé dans les parties claires de l'image; son altération est faible dans les demi-teintes et nulle dans les parties noires. Pour rendre l'image visible, on l'expose à l'influence des vapeurs de mercure; il se forme un amalgame d'argent qui constitue les parties claires de l'image. On lave ensuite la plaque avec une dissolution faible d'hyposulfite de soude, afin d'enlever l'iodure d'argent non altéré, qui noircirait à la lumière.

On a perfectionné cette méthode, qui est due à Daguerre, par l'emploi de certaines substances dites *accélératrices*, de la vapeur de brome, par exemple, qui rendent la couche d'iodure d'argent plus sensible, et permettent de prendre les images dans un temps très-court. De plus, on a trouvé différents procédés pour rendre les épreuves plus nettes et moins altérables.

On obtient des images photographiques d'une grande perfection en se servant de *papiers sensibles* ou *photogéniques* préparés avec différents composés d'argent. Le papier noircit dans les parties lumineuses de l'image et reste blanc dans les parties obscures; on expose à la lumière cette épreuve *negative* en plaçant par derrière un autre papier sensible qui noircit dans les parties qui correspondent aux blancs de la première et forme ainsi l'épreuve *positive*. Cette épreuve est ensuite lavée à l'hyposulfite de soude.

Les images photographiques négatives sont le plus souvent produites sur une mince couche d'albumine ou mieux de collodion étalée sur une glace bien plane et contenant des composés d'argent très-sensibles à la lumière.

ESSAIS D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.

Les alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

Le dosage de l'argent par la voie sèche porte le nom de *coupellation*, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupelle*.

Cette opération est fondée sur la propriété que présente l'argent, d'être inoxydable et à peu près fixe à une température rouge, tandis que le cuivre s'oxyde, surtout en présence du plomb, et passe dans la coupelle, sur laquelle l'argent, au contraire, s'arrête comme sur un filtre.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on fait ensuite sécher. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très-friables; elles peuvent absorber facilement leur propre poids de litharge.

Pour déterminer l'oxydation du cuivre et obtenir un bouton d'argent pur, il est nécessaire d'ajouter du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre qui existe dans l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc déterminer d'une manière approximative le titre de l'alliage. Ce titre est, en général, connu d'avance, à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais, dans tous les cas, on peut déterminer provisoirement ce titre par un procédé rapide: on passe à la coupelle 0^{sr},100 d'alliage avec 1 gramme de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On détermine, d'après cet essai préliminaire, la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupeller dans les meilleures conditions possibles.

L'essai se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; le nombre de milligrammes qui exprime le poids du *bouton de retour* indique donc le titre de l'alliage en millièmes. Un bouton du poids de 0^{sr},900 représente un alliage de 900/1000.

L'opération se fait au moyen d'un fourneau d'une construction spéciale (fig. 129); les coupelles sont placées dans un moufle entouré de charbons incandescents; les parois de cet moufle portent des ouvertures destinées à ménager dans l'intérieur un courant d'air oxydant. On place, dans une des coupelles chauffées au rouge vif, la quantité de plomb convenable pour l'alliage qu'on veut essayer. Lorsque le plomb est fondu et découvert, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, un gramme d'alliage enveloppé dans un morceau de papier ou dans une feuille de plomb; il entre bientôt en fusion, et la petite masse liquide,

dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe; elle se recouvre de gouttelettes, d'apparence oléagineuse, d'oxyde de plomb fondu; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par d'autres. Des fumées s'élèvent de la surface des liquides, serpentent dans l'intérieur du moufle, et sortent bientôt pour se répandre en dehors.

Cette fumée est produite par la vapeur de plomb qui brûle au contact de l'air. A mesure que l'*œuvre* s'arrondit, les points brillants sont agités d'un mouvement plus rapide. Lorsqu'on juge que le volume de l'alliage a été réduit à peu près aux 2/3, on rapproche la coupelle du bord du moufle; les points brillants disparaissent bientôt, et sont remplacés par des *bandes irisées*, dues à la présence d'une couche très-mince d'oxyde de plomb.

On rapproche la coupelle du bord du moufle, parce qu'à ce moment une haute température serait nuisible. Le bouton se fixe et devient terne; il se *voile*; puis il jette tout à coup une vive lumière, on dit alors qu'il a produit l'*éclair*; il redevient aussitôt terne et se solidifie.

Si le refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessous du bouton une sorte de *végétation*. On règle le tirage du fourneau au moyen des portes *b, b, b* (fig. 129).

Il ne reste plus qu'à enlever le bouton, à le brosser et à le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface extérieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa partie supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression ou une *végétation*; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du

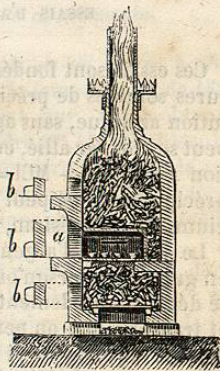


Fig. 129.

fourneau. Une température trop élevée détermine une perte considérable d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

On peut, jusqu'à un certain point, éviter les effets de ces deux causes d'erreur permanentes, en se servant de tables de compensation, et arriver à une exactitude de 2 ou 3 millièmes. Mais la coupellation est actuellement remplacée, dans tous les hôtels des monnaies, par un autre procédé beaucoup plus simple et plus exact, que l'on doit à Gay-Lussac, et qui est connu sous le nom de *voie humide de l'argent*.

ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Ces essais sont fondés sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complètement l'argent de sa dissolution azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels le cuivre peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation $AzO^5, AgO + MCl = AzO^5, MO + AgCl$ rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou des mélanges de ces métaux.

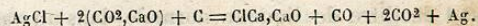
Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler en grumeaux lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès : dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure ; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer : 1° de l'argent à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire de l'argent pur ; 2° trois dissolutions titrées.

Préparation de l'argent pur.

On dissout dans l'acide azotique du commerce de l'argent monétaire ou de l'argent de coupelle ; s'il laisse un résidu qui peut être de l'or, du sulfure ou du chlorure d'argent, on le sépare par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent bien lavé est réduit, à une température d'un rouge vif, dans un creuset de Hesse ou de Beaufay, par un mélange de 70,4 parties de craie et de 4,2 parties de charbon pour 100 parties de chlorure sup-

posé sec ; il se forme de l'oxychlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'argent métallique :



L'argent réduit occupe le fond du creuset ; on le détache de l'oxychlorure de calcium, on le lave, on le redissout dans l'acide azotique pur, on le précipite une seconde fois par le sel marin, et on décompose de nouveau le chlorure d'argent par la craie et le charbon. L'argent est alors parfaitement pur. On le réduit en lames ou en grenailles pour le dissoudre avec plus de facilité dans l'acide azotique.

Préparation de la dissolution normale de sel marin.

On donne le nom de *dissolution normale de sel marin* à une dissolution de sel marin dont 1 décilitre, à la température de 13°, précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Pour obtenir cette liqueur normale, il faudrait dissoudre 5^{gr},414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, de manière à ce que le volume du liquide occupât 1 litre à la température de + 13° ; mais il est plus simple de préparer la liqueur normale avec le sel marin du commerce.

On dissout 200 ou 300 grammes de sel marin ordinaire dans 2 litres environ d'eau commune, et on filtre la dissolution : on en évapore quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle contient : on étend cette liqueur de la quantité d'eau qu'indiquerait le calcul en supposant que le sel fût pur ; on précipite 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique, par 1 décilitre de la liqueur salée ; comme cette dissolution est trop faible, puisque le sel marin n'est pas pur, on achève la précipitation avec un certain nombre de centimètres cubes de liqueur salée décime, dont la composition est connue. On note le volume de cette dissolution qui a été employé pour terminer la précipitation de l'argent, et l'on calcule combien on doit ajouter de liqueur salée à la première dissolution, pour la transformer en liqueur normale. Un second essai, avec un nouveau gramme d'argent, donne une approximation déjà très-grande, et un troisième permet d'amener la dissolution salée au titre normal.

D'ailleurs, il n'est pas nécessaire qu'un décilitre de cette dissolution précipite exactement un gramme d'argent pur ; il suffit qu'elle se rapproche beaucoup de cet état, et que l'on connaisse rigoureusement la quantité d'argent qu'elle peut précipiter.

Préparation de la liqueur décime salée.

On verse 1 décilitre de liqueur normale dans un vase de la capacité de 1 litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée.

Il est évident qu'un litre de liqueur décime peut précipiter 1 gramme d'argent, et que la millième partie ou 1 centimètre cube de la même liqueur précipite exactement la millième partie de 1 gramme ou 1 milligramme de ce métal.

Préparation de la liqueur décime d'argent.

On dissout 1 gramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$ dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à obtenir exactement 1 litre de liqueur.

La liqueur décime d'argent et la liqueur décime salée sont préparées de telle manière, que, lorsqu'on les mêle à volumes égaux, il ne reste plus dans la liqueur d'azotate d'argent, ni de sel marin, mais seulement de l'azotate de soude et du chlorure d'argent, comme l'indique l'équation suivante :

*Essai d'un alliage de cuivre et d'argent.*

La pipette d'un décilitre (100 centimètres cubes) qui sert dans les laboratoires où l'on analyse journellement des alliages d'argent est fixée dans une position verticale, et communique avec un réservoir de cuivre étamé rempli de la dissolution normale. Le liquide qui en tombe d'un jet continu représente 100 centimètres cubes. Pour les essais qui ne se reproduisent pas souvent, la mesure peut se faire en aspirant avec la bouche la liqueur salée, dont on remplit la pipette ; on la ferme avec le doigt ; on rend lentement l'air jusqu'à ce que la surface du liquide se confonde avec un trait tracé sur la pipette, et l'on reçoit dans le flacon où l'alliage a été dissous toute la liqueur qui tombe d'un jet continu.

Comme on se sert toujours de la même pipette, et que, sauf une légère correction, nécessitée par les variations de température, elle contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent, la première condition à remplir dans les

essais par la voie humide est d'opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas ce titre d'une manière suffisamment approchée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de tâtonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans des pipettes de 1 ou de 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposerons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie : on en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme ; si l'on admet que la pièce est à la limite légale inférieure, c'est-à-dire à $\frac{897}{1000}$, on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité x qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer sur 1 gramme d'argent :

$$\frac{x}{1} = \frac{1000}{897} = 1,115.$$

On pèse donc 1^{gr},115 de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri, de 2 décilitres environ ; on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° B. ; on chasse avec un soufflet terminé par un tube de verre les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et l'on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On agite vivement le flacon pendant deux ou trois minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur mécanique, qui permet de remuer plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et qui est graduée comme celle d'un décilitre, de telle sorte qu'il ne faut compter que le liquide qui tombe d'un jet continu. La goutte que la capillarité retient à l'extrémité effilée de la pipette n'est pas comprise dans la graduation, ainsi que la quantité de liquide qui mouille la paroi du verre. Ce mode de graduation permet de multiplier les mesures des liqueurs titrées, sans qu'il soit utile de laver et de sécher les pipettes après chaque opération.

La liqueur étant éclaircie par l'agitation, on mesure 1 centimètre cube de liqueur salée décime dans la petite pipette, et on la laisse tomber dans le flacon où l'on a déjà introduit 1 décilitre

de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau, et l'on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté 3 centimètres cubes de liqueur décime et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité, il est évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté ; le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été employé entièrement ou seulement en partie ? quelle est la fraction qui a servi ? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile ; l'erreur, résultant de cette évaluation arbitraire, ne s'élèvera pas au delà d'un demi-millième, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans 1,115 d'alliage a été précipité : 1° par 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur ; 2° par 2^{es},5 de liqueur décime salée représentant 2^{es},5 d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc 1^{er},000 + 0^{es},0025 = 1,0025 d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose donc la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{1,0025}{1,115}$$

$$x = 899.$$

La pièce de monnaie était donc au titre de $\frac{899}{1000}$.

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se précipitent exactement lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par 1 décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec 1 millième de liqueur décime de sel marin, on neutraliserait d'abord ce millième par 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent.

La liqueur éclaircie par l'agitation, se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on l'efface, et l'on prend la moitié du troisième. Les 1^{er},115 d'alliage doivent donc

contenir 1,0000 — 0,0025 d'argent, ou 0^{es},9975 ; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{0,9975}{1,115}$$

$$x = 894.$$

Une pareille monnaie serait hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée peut toujours précipiter exactement 1 gramme d'argent par décilitre ; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les coefficients se trouvent indiqués dans une table dressée par Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$, qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, on examine ensuite l'état de la liqueur en procédant avec le sel marin décime ou avec l'azotate d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que, la température s'étant élevée, et que la liqueur normale de sel marin s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée ; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si, au contraire, il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour achever la précipitation, 1 centimètre cube de dissolution décime d'argent ; c'est que la liqueur normale serait trop forte de 1 millième, puisqu'elle aurait pu précipiter 1^{er},000 + 0^{es},001 d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres ; dans le second, il faudrait les élever de 1 millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul qui s'oppose à leur analyse par la voie humide ; il absorbe une certaine quantité de chlore, et le titre que l'on obtient est trop élevé. Mais, en ajoutant à la liqueur de l'acétate de soude, le mercure reste en dissolution, tandis que l'argent est précipité comme d'ordinaire.

(*) MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

Parmi les différentes exploitations qui produisent de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles qui ont spécialement pour but l'extraction de l'argent.

Les minerais dont le traitement fournit accessoirement de l'argent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres pyriteux argentifères.

On emploie deux procédés différents pour l'extraction de l'argent :

1° Le procédé d'*amalgamation* a pour résultat d'isoler l'argent à l'état métallique, de le combiner avec le mercure, et de former un amalgame qui est liquide à la température ordinaire et très-lourd, de sorte qu'il peut se séparer facilement de la masse sans qu'il soit nécessaire de la chauffer. On retire ensuite l'argent en distillant l'amalgame.

2° Dans le procédé de *coupeellation*, on obtient, après plusieurs opérations, un alliage d'argent et de plomb qu'on oxyde à une

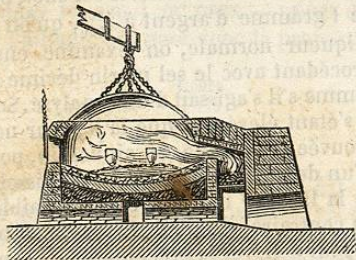


Fig. 130.

température élevée; il se forme ainsi de la litharge qui s'écoule, et il reste de l'argent pur.

La figure 130 représente le fourneau que l'on emploie en grand pour opérer cette coupeellation.

OR (Au = 1229,16).

L'or a une couleur jaune un peu rougeâtre; il est très-brillant et peut prendre un beau poli. Lorsqu'il est réduit en feuil-

les très-minces, il paraît vert par transmission et rouge orangé par réflexion. S'il est en poudre très-fine, il est d'un jaune violacé.

L'or cristallise en pyramides quadrangulaires et en octaèdres: il se trouve dans la nature sous différentes formes qui dérivent du cube. Il est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb; on lui donne de la dureté en l'alliant à une petite quantité de cuivre; c'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. On peut le réduire en feuilles de un dix-millième de millimètre d'épaisseur; 5 centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162^m,419.

La ténacité de l'or est moins grande que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent.

L'or se contracte beaucoup plus que les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. La densité de l'or fondu est 19,258, et devient 19,367 par l'écroutissage.

L'or entre en fusion à une température qui correspond à peu près à 1100° du thermomètre à air. L'or, à l'état liquide, paraît vert.

Il est à peu près fixe à la température la plus élevée qu'on puisse produire dans les fourneaux ordinaires; mais il se volatilise sensiblement au foyer d'un grand miroir ardent, à la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène; il se réduit en vapeurs quand on l'expose en feuilles très-minces à l'action d'une forte batterie ou d'une pile voltaïque très-puissante.

L'or très-divisé devient incandescent dans un courant de gaz hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 50°.

Il partage, avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder à lui-même sans fusion préalable. Si, après l'avoir précipité de ses dissolutions par le fer, on le lave et on le comprime fortement à la presse hydraulique, il se change en une masse cohérente, ductile et malléable qu'on peut forger, laminer ou étirer en fils.

En comprimant et en martelant un mélange d'or et d'argent en poudre, on produit une espèce de *damassé* qu'il serait impossible d'obtenir par la fusion de ces deux métaux (M. Fournet).

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. Il résiste à l'action prolongée de l'air, de l'oxygène, de l'eau, des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Mais l'acide séléni-que l'attaque en se transformant en acide sélénieux.

L'acide azotique, mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique