

## (\*) 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 *coupeilation*, on obtient, après plusieurs opérations, un alliage d'argent et de plomb qu'on oxyde à une

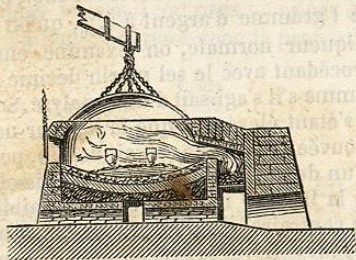


Fig. 130.

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 coupeilation.

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<sup>m</sup>,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 séléniqne l'attaque en se transformant en acide séléniqne.

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

avec les autres acides, tels que les acides chromique, sélénique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique. En général, tout mélange qui produit du chlore peut attaquer l'or.

Dans les arts, on emploie, pour dissoudre l'or, une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide; toutefois, lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or n'est pas attaqué par le chlorate de potasse; le nitre en fusion paraît agir sur l'or (M. Tennant).

Le carbone, le soufre et le sélénium n'exercent aucune action sur l'or, même sous l'influence de la température la plus élevée.

L'or n'est pas terni par l'acide sulfhydrique.

Les persulfures alcalins attaquent l'or par voie sèche ou par voie humide, et le transforment en sulfure.

Les monosulfures alcalins n'agissent sur l'or qu'au contact de l'air, et après qu'ils se sont changés en persulfures.

Le phosphore et l'arsenic se combinent avec l'or sous l'influence de la chaleur.

Le chlore attaque l'or même à froid, et produit du chlorure d'or. L'or battu se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or; l'iode n'exerce pas d'action sur ce métal.

L'or donne aux verres une coloration rose.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine: pour obtenir l'or en poudre destiné à cet usage, on peut le précipiter de sa dissolution par du sulfate de protoxyde de fer ou de l'azotate de protoxyde de mercure. On emploie pour certaines dorures l'or divisé qu'on obtient en broyant avec du miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé en couches minces dans des coquilles.

L'or à  $\frac{1000}{1000}$ , c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante: on dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec une partie d'acide azotique à 20° de l'aréomètre et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure d'argent, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout en chauffant légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapide-

ment. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée, et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax (M. Levot).

L'or forme avec l'oxygène un protoxyde  $Au^2O$  et un peroxyde  $Au^2O^3$ . Ce peroxyde fonctionne comme un véritable acide; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique*.

D'après quelques chimistes, il existerait un oxyde d'or intermédiaire,  $Au^2O^2$ .

#### PROTOXYDE D'OR. $Au^2O$ .

Le protoxyde d'or a été découvert par Berzelius, et étudié par M. Figuier.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble, inaltérable à la lumière et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100°, le protoxyde d'or est d'un violet bleuâtre; à 230°, il se décompose en oxygène et en or. Il forme, avec l'acide chlorhydrique, du perchlorure d'or et un dépôt d'or métallique; avec les acides bromhydrique et iodhydrique un protobromure et un proto-iodure d'une couleur brun foncé. Les alcalis caustiques dissolvent le protoxyde d'or, mais seulement au moment de sa précipitation; cet oxyde forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

Le protoxyde d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse; une partie du protoxyde forme un précipité violet foncé, le reste se dissout dans l'alcali qu'il colore en jaune. On le précipite de cette dissolution alcaline sous la forme d'une gelée d'un violet foncé, en saturant incomplètement la liqueur par l'acide azotique.

On prépare aussi le protoxyde d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès; le mélange porté à l'ébullition laisse déposer du protoxyde d'or (M. Figuier).

#### (\*) ACIDE AURIQUE. $Au^2O^3$ .

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune, tantôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose vers 245° en or et en oxygène. L'hydrogène ne le réduit qu'à l'aide d'une légère chaleur. Le charbon et l'oxyde de carbone le ramènent rapidement à l'état métallique; l'alcool bouillant le décompose et en sépare de l'or.

Les acides azotique, sulfurique, acétique, ne le dissolvent qu'en petite quantité; l'eau le précipite de ces dissolutions. Presque tous les acides organiques le ramènent à l'état métallique; l'acide oxalique opère cette réduction très-facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

L'acide aurique hydraté se dissout facilement, même à froid, dans la potasse et la soude et produit des aurates qui peuvent cristalliser.

L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

On prépare l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxyde de zinc; il se forme des aurates de magnésie ou de zinc qui sont insolubles; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique (Pellefier).

On obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant: on dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude et l'on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique d'un brun foncé; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique, on obtient par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous la forme d'un précipité jaune clair. L'acide aurique ainsi obtenu est un hydrate ayant pour formule:  $Au^2O^3, 10HO$ ; le précipité brun foncé a pour composition:  $Au^2O^3, 8HO$  (M. Figuier).

On peut encore préparer l'acide aurique en faisant bouillir pendant quelques minutes le chlorure d'or avec un excès de potasse, et en précipitant ensuite l'aurate de potasse par un excès d'acide acétique. On obtient ainsi de l'acide aurique hydraté et parfaitement pur, qui se dissout à froid dans la potasse; cette dissolution donne, par une évaporation dans le vide, un aurate de potasse cristallisé.

L'aurate de potasse ainsi préparé se présente en cristaux mamelonnés jaunes; il contient de l'eau de cristallisation; quand on le chauffe légèrement, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et laisse un mélange de potasse et d'or métallique (Fremy).

Les aurates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau; leur dissolution est d'un jaune brun; ces sels sont décomposés

par les acides, et donnent un précipité jaune d'acide aurique hydraté.

Les aurates de magnésie, de zinc, etc., sont insolubles dans l'eau, et peuvent être préparés par double décomposition.

(\*) OXYDE D'OR INTERMÉDIAIRE.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire entre le protoxyde d'or et l'acide aurique.

Cet oxyde aurait pour formule  $Au^2O^3$ , et prendrait naissance par l'action du perchlorure d'étain ou de certaines matières organiques sur le perchlorure d'or.

On a aussi annoncé l'existence d'un acide plus oxygéné que l'acide aurique (M. Figuier).

Ces deux degrés d'oxydation sont peu connus, et leur étude réclame un nouvel examen.

(\*) OR FULMINANT.

On connaît deux espèces d'or fulminant; l'une contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

*Or fulminant ne contenant pas de chlore.* — Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps de couleur grise qui détone, par le choc, par le frottement, par l'influence d'une faible chaleur, et souvent même spontanément; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps paraît devoir être représenté par l'une des deux formules suivantes:  $2AzH^3, Au^2O^3, HO = AzH^3, Au^2Az, 4HO$  (M. Dumas).

*Or fulminant contenant du chlore.* — Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps contient 73,0 d'or, 4,5 de chlore, 9,8 d'azote, 2,2 d'hydrogène et 10,5 d'oxygène (M. Dumas).

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique au précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

(\*) POURPRE DE CASSIUS.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par

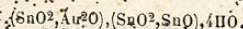
un mélange de perchlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Le pourpre de Cassius a été soumis à un très-grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est peut-être pas encore bien connue.

Proust le considérait comme un mélange d'or et d'étain métallique.

D'après M. Buisson, le pourpre de Cassius ne serait qu'un mélange en proportions variables d'acide stannique et d'or métallique dans un grand état de division.

Berzelius considéra longtemps le pourpre de Cassius comme un mélange variable d'or, d'étain, d'acide stannique, et d'une combinaison de protoxyde d'étain avec un oxyde d'or intermédiaire,  $Au^2O^3$ , inconnu à l'état de liberté; mais ce même chimiste admit ensuite, d'après les expériences de M. Figuier, que le pourpre de Cassius a pour formule :



Cette composition, vérifiée par M. Barral, rend compte, en effet, des principales réactions du pourpre de Cassius. Ainsi la chaleur le décompose, en dégage de l'eau, et produit un mélange intime de 2 équivalents d'or et de 3 équivalents d'acide stannique.

Le pourpre de Cassius ne cède de l'or au mercure qu'autant qu'il est impur; il ne paraît donc pas contenir d'or à l'état métallique.

Traité par l'acide chlorhydrique, il ne dégage pas de chlore et laisse un résidu d'or mêlé à du perchlorure d'étain.

Il se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il est humide; cette dissolution se décompose lentement à la lumière, devient d'abord bleue, puis incolore, et laisse déposer de l'or métallique, tandis que l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustique; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge-rubis plus ou moins foncé.

On obtient par le procédé suivant un pourpre de Cassius présentant une composition constante (M. Figuier).

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du commerce; on évapore la dissolution jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau, et la disso-

lution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain; elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité de pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le pourpre ainsi obtenu contient :

Acide stannique.....	32,746
Protoxyde d'étain.....	14,618
Protoxyde d'or.....	43,772
Eau.....	7,864
	100,000

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique au précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre, préparé avec le chlorure d'or et les dissolutions d'étain, contient de l'acide stannique libre; on peut facilement le purifier en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique (M. Figuier).

Le précipité que l'on obtient en traitant du perchlorure d'or par du perchlorure d'étain est toujours brun. Pour préparer un beau précipité pourpre, on doit décomposer le chlorure d'or par des mélanges de perchlorure et de perchlorure d'étain.

Les proportions suivantes donnent un beau pourpre de Cassius. On fait dissoudre d'abord 1 partie d'étain en grenaille dans l'acide chlorhydrique; on dissout d'un autre côté 2 parties d'étain dans une eau régale composée de 3 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide chlorhydrique. On attaque 7 parties d'or par une eau régale composée de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique. On étend cette dissolution de 3 livres 1/2 d'eau, on y mêle le deutochlorure d'étain, et l'on y ajoute le perchlorure d'étain goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau pourpre; un excès de perchlorure le brunit, et un excès de deutochlorure le rend violet (M. Buisson).

En traitant par l'acide azotique un alliage d'or, d'étain et de zinc ou d'argent, on obtient un résidu brun insoluble, qui présente la plus grande analogie avec le pourpre de Cassius, mais qui n'est pas soluble dans l'ammoniaque (Gay-Lussac et Mercadieu).

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

## CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'OR.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

*Potasse.* — Il ne se forme pas de précipité quand la potasse est en grand excès.

*Ammoniaque.* — Précipité jaune d'or lumineux.

*Carbonate de potasse.* — Pas de précipité.

(\*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité jaune d'or lumineux accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

(\*) *Acide oxalique.* — Coloration jaune; lorsqu'on expose à chaud, la réduction du sel d'or est instantanée, il se dégage de l'acide carbonique.

(\*) *Cyanoferrure de potassium.* — Coloration d'un vert émeraude.

(\*) *Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité noir.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — D'abord coloration lorsque les dissolutions de chlorure d'or sont très-étendues, et ensuite précipité d'or qui prend de l'éclat par la pression.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité blanc, de teinte variable.

*Protochlorure d'antimoine.* — Précipité jaune, brillant, d'or métallique.

(\*) *Iodure de potassium.* — Coloration noire, et ensuite précipité jaune verdâtre d'iodure d'or.

(\*) *Tannin.* — Précipité noir d'or métallique, devenant jaune par la chaleur.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très-acides.

(\*) *Acides hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux.* — Réduction du sel d'or; la liqueur devient bleue lorsqu'elle ne contient qu'une faible proportion d'or, et laisse précipiter l'or quand on la porte à l'ébullition.

*Zinc.* — Précipité brun d'or métallique.

Les sels d'or sont réduits par un grand nombre de corps organiques, surtout en présence d'un excès de potasse.

Ils tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide; ils se décomposent tous sous l'influence d'une chaleur rouge, et laisse de l'or métallique.

PROTOCHLORURE D'OR. Au<sup>2</sup>Cl.

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très-peu stable; une faible chaleur le décompose en or métallique et en perchlorure.

La lumière lui fait éprouver la même décomposition. Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlorure d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en perchlorure.

PERCHLORURE D'OR. Au<sup>3</sup>Cl.

Le perchlorure d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution est d'un jaune très-foncé.

Il se décompose sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure; la chaleur agit de la même manière ou le double en chlore et en or métallique; lorsque la température est élevée.

Quand on agite sa dissolution avec de l'éther, il se forme deux couches bien tranchées: l'une, supérieure, fortement colorée en jaune, est de l'éther tenant en dissolution le sel d'or; l'autre, inférieure, est incolore et ne contient que de l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine; on lui donnait le nom d'*or potable*; elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décompose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or; mais l'acide oxalique et les oxalates alcalins le réduisent facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

Le chlorure d'or se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or*. Ce corps est très-soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or, et se décompose par la chaleur, en laissant pour résidu du perchlorure, du protochlorure d'or, ou de l'or métallique, selon la température à laquelle il a été soumis.

La potasse et la soude caustiques dissolvent le chlorure d'or, et le transforment en aurate de potasse et en chlorure de potas-