

6211

Limousin

# PRÉPARATION DE L'OR

POUR LA

## DÉCORATION DE LA PORCELAINE

PAR

EDOUARD PEYRUSSON

Professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie  
de Limoges

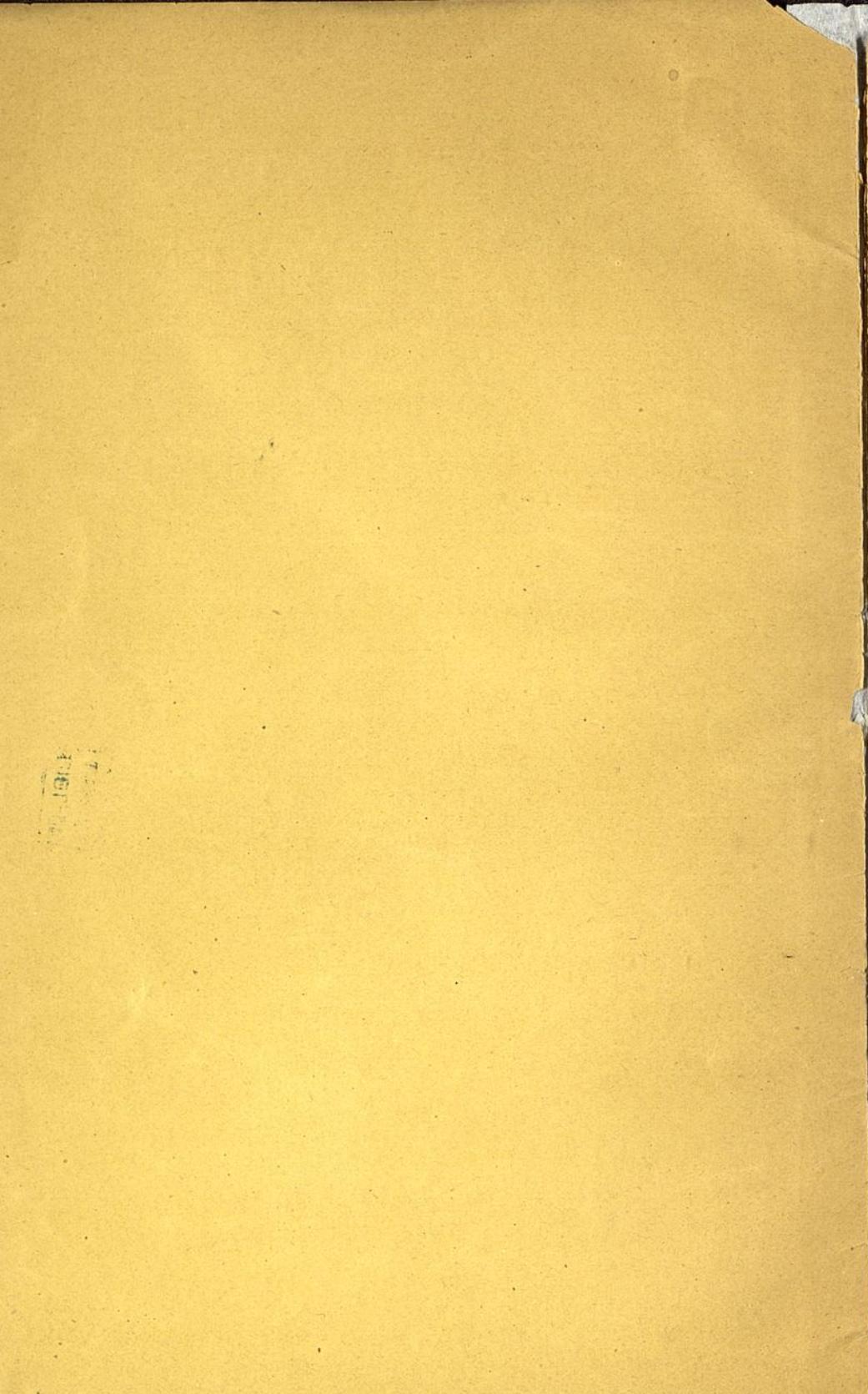


LIMOGES

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE V<sup>e</sup> H. DUCOURTIEUX

7, RUE DES ARÈNES, 7

1891



F5488/99  
f811 ex. 1

# PRÉPARATION DE L'OR POUR LA DÉCORATION DE LA PORCELAINE

PAR

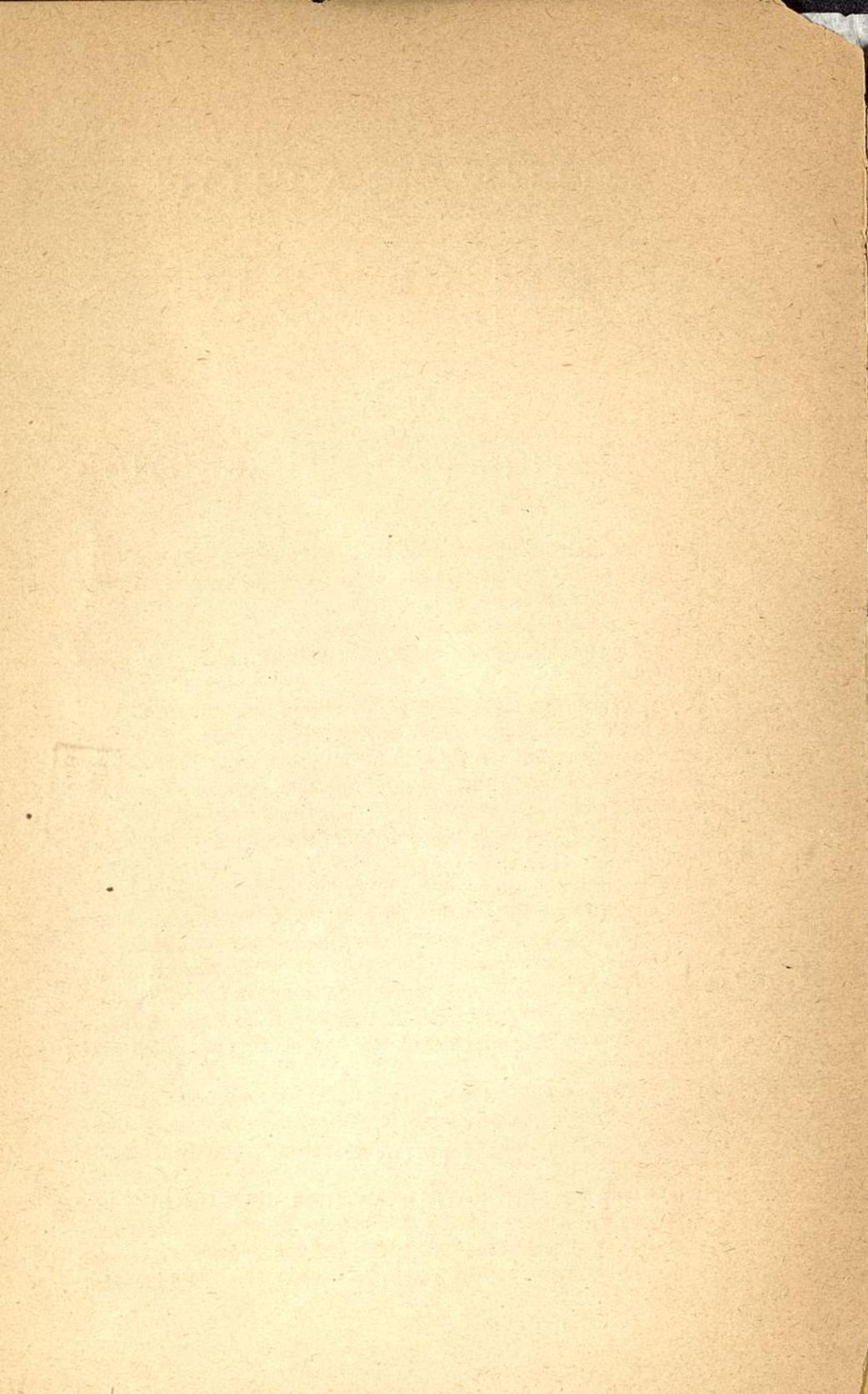
ÉDOUARD PEYRUSSON

Professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie  
de Limoges



LIMOGES  
IMPRIMERIE-LIBRAIRIE V<sup>e</sup> H. DUCOURTIEUX  
7, RUE DES ARÈNES, 7

1891



# PRÉPARATION DE L'OR

## POUR LA DÉCORATION DE LA PORCELAINE

---

L'or, qui est employé en quantité considérable pour la décoration de la porcelaine, est presque uniquement préparé par la voie de précipitation chimique.

Le principe de cette préparation repose :

1<sup>o</sup> Sur la dissolution de l'or dans l'eau régale qui le transforme en chlorure ;

2<sup>o</sup> Sur la réduction du chlorure d'or formé par un corps capable de prendre le chlore et de mettre l'or en liberté. Parmi les nombreux composés susceptibles de produire cette réaction, on peut citer les acides sulfureux, phosphoreux, oxalique, azoteux, arsénieux ; les proto-chlorures d'antimoine et d'étain, le sulfate de protoxyde de fer et le nitrate mercureux, sans compter la généralité des matières organiques.

Dans la pratique, cependant, l'or précipité doit présenter certains états physiques particuliers qui facilitent son emploi et une ténuité assez grande pour décorer (couvrir) une surface étendue.

C'est cette dernière considération qui a fait abandonner le proto-sulfate de fer, qui était primitivement seul employé pour précipiter l'or, mais qui a l'inconvénient de donner un produit contracté (court), ne permettant de dorer qu'une très petite surface pour un poids donné.

Aujourd'hui, on n'emploie guère que la précipitation par le nitrate mercureux, quoi qu'il soit le plus cher des réducteurs indiqués, parce qu'il donne l'or dans les meilleures conditions d'emploi et de ténuité.

Malgré cela il s'en faut que cette préparation de l'or soit bien établie, et le mode d'opération diffère dans nombre de maisons ; tous sont, du reste, défectueux, car on emploie généralement 500 grammes de mercure pour précipiter une once d'or, alors que 150

ou 200 grammes doivent largement suffire. Il ne sera donc pas inutile de fixer les règles qui doivent être suivies pour la préparation rationnelle de ce produit; règles, du reste, qui ne sont exposées qu'incomplètement, même dans les ouvrages spéciaux. Elles permettront à chacun de modifier son mode opératoire dans ce qu'il a de défectueux, et de réduire de plus de moitié la quantité de mercure employée, ce qui constituera une économie ayant son importance.

Il serait même possible d'indiquer un procédé de précipitation de l'or qui ne coûterait à peu près rien (20 à 30 centimes par once), au moyen du proto-chlorure d'étain qu'on pourrait ensuite régénérer par l'addition de quelques grammes d'étain métallique, et qui pourrait ainsi réservir indéfiniment. Mais cette préparation présenterait quelques difficultés, et peut-être est-il plus prudent, du moins pour le moment, de se borner à modifier, *aussi peu que possible*, le procédé usité actuellement qui est susceptible d'être rendu bien plus économique.

C'est dans cet ordre d'idées que nous allons examiner les deux opérations qui constituent le procédé : la dissolution de l'or et la précipitation par un réducteur.

*A<sup>o</sup> La dissolution de l'or.* — Cette dissolution ne peut se faire que par l'eau régale qui transforme l'or en chlorure; mais l'eau régale, elle-même, peut être produite par des mélanges différents :

*A.* Par le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, qui représente le procédé classique;

*B.* Au moyen d'acide chlorhydrique avec un azotate, celui de soude, par exemple, qui serait le plus économique;

*C.* Enfin, par de l'acide azotique, auquel on ajoute un chlorure, celui d'ammonium (plus connu sous le nom de chlorhydrate d'ammoniaque), qui est généralement employé par les décorateurs.

Ce dernier procédé (le plus usité) est illogique, car il a pour effet de produire de l'acide chlorhydrique (corps bon marché), avec de l'acide azotique et du chlorhydrate d'ammoniaque, qui tous les deux sont d'un prix plus élevé; mais nous allons voir, cependant, qu'il doit être préféré lorsque la précipitation doit avoir lieu par le nitrate mercureux. Dans ce cas, le chlorhydrate d'ammoniaque pourrait sans inconvénients être remplacé par du sel marin blanc, qui est bien meilleur marché.

Cette préparation d'or, en effet, doit se faire vite et facilement et il ne peut être question d'évaporer l'excès d'acide pour obtenir du chlorure d'or pur; il importe donc que la solution d'or soit préparée de façon à se prêter au genre de précipitation pour lequel elle a été faite. Mais, d'autre part, pour que le réducteur agisse sur le

chlorure d'or formé et lui prenne son chlore en mettant l'or en liberté, il faut évidemment qu'il ne se trouve pas en présence un grand excès d'eau régale qui agirait sur le réducteur de préférence au chlorure d'or et qui même redissoudrait l'or précipité.

La première règle à établir est donc la suivante :

*La dissolution de l'or doit être faite de façon à ce que son mélange avec l'agent réducteur engendre le moins d'eau régale possible.*

Telle est la raison pour laquelle il vient d'être dit que, lorsque la précipitation doit être faite par l'azotate mercureux, il est préférable de dissoudre l'or par le procédé C.

Dans un certain nombre de maisons, en effet, on commet l'erreur d'employer une eau régale formée d'un quart de litre d'acide chlorhydrique par once d'or, auquel on ajoute un huitième de litre d'acide azotique pour faire la dissolution. La solution obtenue contient alors un grand excès d'acide chlorhydrique, et lorsqu'on fait la précipitation au moyen de l'azotate mercureux, dont la solution de son côté est très riche en acide azotique, le mélange des deux liquides produit de l'eau régale en forte proportion : cette eau régale empêche l'action du réducteur qui doit alors être employé en quantité beaucoup plus considérable. Si, au contraire, on fait dissoudre l'or dans une eau régale formée par de l'acide azotique auquel on ajoute la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure (chlorhydrate d'ammoniaque, par exemple), 40 grammes environ par once, la solution obtenue ne contient à peu près que de l'acide azotique qui n'empêche pas l'action réductrice de l'azotate mercureux dans les conditions où l'on opère.

Mais dans le cas où le réducteur devrait être autre que l'azotate mercureux, que ce soit du proto-sulfate de fer, un chlorure d'étain ou d'antimoine, ou l'un quelconque de ceux qui ont été indiqués, il serait préférable d'obtenir une solution d'or avec excès d'acide chlorhydrique, car l'action azotique nuit à l'action de tous ces réducteurs.

Le mieux est alors de faire dissoudre l'or dans 300 grammes d'acide chlorhydrique par once d'or et d'y ajouter la plus petite quantité possible d'acide azotique (50 grammes environ suffisent lorsqu'on opère à chaud) ou encore un azotate qu'on introduit peu à peu, à mesure du besoin, et en en mettant le moins possible.

On voit donc que la dissolution d'or doit être faite d'une façon différente suivant le réducteur employé ; mais toutefois ce n'est qu'avec le nitrate mercureux que l'eau régale doit être à base d'acide azotique.

*Or au mercure.* — La solution d'or préparée dans les conditions qui viennent d'être indiquées, avec 40 grammes de chlorhydrate

d'ammoniaque au plus par once d'or, doit être additionnée au moins d'un demi-litre d'eau pour la même quantité. Cette eau devra être ajoutée bouillante si l'on veut obtenir de l'or rouge, et froide si l'on désire de l'or brun. Puis, dans cette liqueur étendue, on verse la solution d'azotate de mercure, préparée dans des conditions qu'il est nécessaire d'examiner.

La réduction du chlorure d'or au moyen de l'azotate mercureux est le résultat de la transformation de ce composé en sels mercuriques (chlorure et azotate). Ce produit s'obtient en faisant agir un demi-litre d'acide azotique sur 500 grammes de mercure, et les conditions dans lesquelles cette préparation se fait habituellement ont pour effet de développer une grande quantité de chaleur, qui rend l'action tumultueuse et provoque la formation simultanée des deux azotes mercureux et mercurique. Or, comme c'est l'azotate mercureux seul qui produit la réduction, il faut favoriser la formation de ce chlorure et diminuer au moins la proportion d'azotate mercurique formé, puisque ce composé ne réduit pas le chlorure d'or.

Il s'agit donc de déterminer le mode opératoire qui convient le mieux pour préparer la solution mercurielle de façon à employer le moins possible de mercure pour précipiter l'or. D'après ce qui précède, on voit que pour atteindre ce but il faudrait que le mercure fût complètement transformé en azotate mercureux, qui agit comme réducteur, tandis qu'il faudrait éviter la formation d'azotate mercurique qui n'agit pas.

Pour étudier la proportion d'azotates mercureux et mercuriques formés pendant l'action de l'acide azotique sur le mercure en faisant varier les conditions de la réaction, on peut traiter une partie de la solution par l'acide chlorhydrique étendu qui précipite l'azotate mercureux à l'état de protochlorure de mercure, et dans la liqueur filtrée on précipite par la potasse le bioxyde de mercure qui s'y trouvait à l'état d'azotate mercurique.

Par ce moyen, on voit que les procédés indiqués dans les livres pour préparer spécialement l'azotate mercureux en employant, par exemple, l'acide azotique étendu dans différentes conditions, sont loin d'être aussi rigoureux qu'on le croit; mais comme le détail de ces opérations serait trop long, il suffira de dire que la condition qui joue le plus grand rôle et qu'il importe le plus de réaliser est encore d'opérer en présence d'un excès de mercure.

Du reste, pratiquement, et toujours en cherchant à s'éloigner le moins possible de la manière d'opérer qui est actuellement en usage, on obtient de bons résultats au moyen des deux procédés suivants appliqués à la précipitation d'une once d'or :

1<sup>o</sup> On prend :

Mercure ..... 250 grammes,  
Acide azotique ..... 1/4 de litre;

On laisse l'action se faire seule comme à l'ordinaire, mais on évite toutefois que la température s'élève et on a la précaution d'ajouter 250 grammes d'eau un peu avant que le mercure soit complètement dissous.

2<sup>o</sup> On peut aussi faire agir :

Mercure ..... 250 grammes.  
Acide azotique ordinaire 1/4 de litre.  
Eau ..... 125 grammes.

On laisse l'action se faire à froid.

Avec ces deux manières d'opérer, il y a encore formation d'un peu d'azotate mercurique; mais j'ai constaté que sa présence, en petite quantité, facilite la préparation, en dissolvant le protochlorure de mercure formé par l'action de l'azotate mercureux sur l'acide chlorhydrique ou le chlorure en excès, qui se trouve toujours dans la solution d'or, même en opérant avec les précautions que nous venons d'indiquer pour faire cette solution.

Ces deux préparations donnent également un bon produit en les vidant peu à peu dans le chlorure d'or. On peut même ne vider que les deux tiers de la liqueur mercurielle, qui doivent suffire pour précipiter complètement l'once d'or, *si les précautions indiquées ont été observées avec soin.*

Dans tous les cas, on essaye la liqueur surnageante avec un peu du reste de la solution mercurielle, pour voir s'il y a encore de l'or, et, dans ce cas, on complète la précipitation par l'addition du dernier tiers de la solution réductrice.

Donc, en renonçant à employer l'eau régale à base d'acide chlorhydrique pour faire la solution d'or, et en n'employant qu'une très petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque (40 grammes) ou d'acide chlorhydrique, ajouté peu à peu à l'acide azotique; et d'autre part en prenant les précautions indiquées pour faire la solution d'azotate mercureux, on peut arriver à précipiter une once d'or avec 150 ou 200 grammes de mercure, c'est-à-dire en économisant plus de moitié du mercure et de l'acide employés actuellement.

*Or à la couperose.* — Cette préparation, qui jadis était la seule courante et qui donnait cette excellente dorure qu'on admire encore sur les pièces anciennes, mériterait d'être reprise, car c'est elle qui fournit la dorure de beaucoup la plus solide.

Sans doute, le précipité d'or par le protosulfate de fer est dense; l'or, en terme de métier, est *court*, il *n'étend pas*, ce qui

signifie que la dorure en prend beaucoup ; mais cependant pour les articles riches, ce genre de dorure a été remplacé par ce qu'on appelle la *double dorure*, qui revient encore plus cher et qui ne le vaut pas. Cette double dorure, en effet, s'obtient au moyen de deux couches d'or superposées, qui nécessitent deux façonnages, deux cuissous et, bien entendu, deux fois plus d'or que la dorure simple ; il en résulte que cette dorure revient très cher, et cependant elle est moins solide que la dorure à la couperose, faite d'un seul coup, parce que cette dernière ne subit, il est vrai, qu'une cuisson, mais à une température bien plus élevée et qui rend beaucoup plus forte l'adhérence de l'or avec l'émail de la porcelaine.

Si l'on objecte cette complication d'une cuisson spéciale que nécessite cette dorure, on peut répondre qu'il est peu d'ateliers qui n'aient un sabot (nom donné aux moufles de petites dimensions) dans lequel il soit possible de faire cette cuisson ; et, du reste, la supériorité du résultat obtenu mérite quelque peine, car c'est souvent qu'on nous a soumis de la double dorure qui se détachait par le fait seul de l'humidité.

Pour la préparation de cet or à la couperose, on peut conseiller d'opérer de la façon suivante, qui a été sanctionnée par la pratique :

Prendre :

Or.....	.....	1 once.
Acide chlorhydrique..	300 grammes.	
Azotate de soude....	60 grammes.	

L'emploi de cet azotate de soude (ou de celui de potasse, qui se trouve plus facilement dans le commerce) est préférable à celui de l'acide azotique, parce qu'il se forme alors un chlorure double d'or et de soude qui donne un produit plus tenu.

La solution d'or doit être étendue d'au moins trois litres d'eau par once d'or, puis on y vide une solution filtrée de protosulfate de fer pur, jusqu'à cessation de précipité.

Après lavage du produit à deux ou trois eaux, il est bon de le traiter avec une solution faible d'acide chlorhydrique, puis de continuer à le laver avec de l'eau pure jusqu'à ce que l'eau n'ait plus aucun goût.



