

О методе опробования сплавов золота квартованием с кадмием.

(Из Металлургической лаборатории I Томского Технологического Института).

При возрождающейся в настоящее время золотодобывающей промышленности замечается оживление в движении золота из недр земли через руки частных лиц, предприятий и учреждений в фонд государства и, как неизбежное следствие прохождения через эти этапы,—оживление коммерческих операций с ним: купли—продажи, сдачи—приемки и пр. И так как такого рода операции требуют каждый раз точного опробования, то вопрос об опробовании золотосодержащих сплавов привлекает к себе внимание. Если в прежнее время он разрешался просто, без каких бы то ни было осложнений, то теперь, в исключительных условиях разрушенного хозяйства страны, этот вопрос может встретить серьезные затруднения.

Единственным применяемым для этой цели прочно установившимся способом является классический метод квартования с серебром с последующим купелированием, разделением азотной кислотой и взвешиванием золота. По простоте выполнения и достигаемой точности определения этот метод не оставляет желать ничего лучшего, и он издавна применяется, как золото-сплавочными лабораториями и монетными дворами, так и вообще всеми пробирными учреждениями. Однако, требуя специальной аппаратуры для купелирования и механической обработки корольков, этот метод в современных наших условиях может оказаться не применимым, ибо оборудовать лабораторию муфельной печью, запасом муфельей и капелей и вальками для прокатки корольков во многих случаях не представляется возможным. В особенности это относится к вновь возникающим или возрождающимся золотодобывающим предприятиям, для которых необходим учет золота, и которые не имеют старого лабораторного оборудования.

Помимо этого, купелирование обладает и некоторыми недостатками: оно является длительной и дорогой операцией. Одно определение при 3—4 навесках занимает, считая с момента взятия навесок, 5—5½ часов времени; из которых на работу у муфеля тратится не менее 2 часов, т. к. одна подготовка печи (разжигание муфеля), не включая самого купелирования и разгрузки печи, занимает уже около 1½ часов. Впрочем, этот недостаток не имеет места при одновременном опробовании нескольких сплавов, т. к. тогда необходимое на работу у муфеля время распределяется на большое число проб, отчего получается сокращение во времени, идущем на каждое определение. Применение платиновых корзиночек при разваривании еще более сокращает время, затрачиваемое на одно определение и, таким образом, длительность ощутительна лишь при единичном, несистематическом опробовании. То же самое относится и к расходу топлива и изнашиванию муфеля¹⁾: будучи незаметны при массовом опробовании, они падают заметной статьей расхода при единичном опробовании.

Сказанное имеет значение для наших золотых предприятий, носящих в данное время полукустарный характер, так как они нуждаются именно в периодическом, единичном опробовании возможно более дешевым и быстрым путем, хотя бы и не с такой степенью точности, которая необходима при коммерческих операциях с золотом.

¹⁾ На одно определение тратится 1½—2 пуда кокса. Служба муфеля ограничена и зависит от числа разжиганий печи.

Таким образом, метод купелирования во многих случаях, в особенности в указанных предприятиях, может оказаться недоступным и последние, либо должны отказаться от учета золота, либо производить опробование на стороне, что, впрочем, не всегда возможно за отдаленностью приисков и заводов от центров, где имеются золотосплавочные лаборатории.

Но этот метод не есть вообще единственный способ определения золота в сплавах и затруднительность его практического осуществления, естественно, наталкивает на мысль производить опробование другим имеющимся способом, не требующим каких либо специальных дорогих приборов, и выполнение которого было бы доступно в современных нам условиях.

Одним из таких способов является метод квартования с кадмием, предложенный С. А. М. Balling'ом,¹⁾ который, наряду с методом купелирования, упоминается во всех больших курсах Пробирного искусства и Металлургии золота, как-то: В. Kerl (Met. Probirkunst), С. Schiffner (Einf. in die Probierkunde), Т. К. Rose (The Met. of Gold), Weil (L'or) и т. п.

В русской литературе он был реферирован Томашевским²⁾, при чем последний ограничивается цитатой из D. Levat (L'industrie aurifère, 1905 г.), касающейся сущности метода, и сравнением времени разваривания кадмиевой пробы с пробой купелированием, не совсем справедливо замечая, что кадмиевая проба не сокращает времени, идущего на опробование.

Вкратце, сущность этого метода, согласно описанию указанных авторов, состоит в следующем. 0,25—0,5 гр. подлежащего опробованию материала сплавляется под покрывкой расплавленного цианистого калия с кадмием, взятым в таком количестве, чтобы сумма серебра и меди, имеющих в сплаве, с кадмием превышала в 2½ раза количество золота в нем. Полученный королек разваривается 2—3 раза в азотной кислоте, промывается, сушится и золото взвешивается. Сплавление с кадмием происходит очень легко и быстро, что касается разваривания, то оно производится совершенно также, как разваривание корточек от купелирования с разницей лишь во времени кипячения.

Все операции метода просты, легко выполняются на обыкновенной газовой горелке или на керосинке и не требуют какого либо специального оборудования,—и в этом отношении метод является очень заманчивым. Но возникает вопрос: в какой мере он отвечает назначению в смысле точности определения?

По этому вопросу мы имеем в литературе довольно разноречивые, часто неопределенные указания. Так, по D. Levat, как это видно из заметки Томашевского³⁾, кадмиевая проба является лишь приближительной, достигающей точности «третьего или четвертого десятичного знака». На такую же точность указывает и В. Kerl⁴⁾. Эти указания недостаточны и мало определены: они не включают точных пределов возможной ошибки определения (от третьего до четвертого знака — интервал слишком большой) и относятся к абсолютной точности, т. е. к весу полученного золота, тогда как, более интересная, относительная точность, выраженная в процентах или пробах, остается неопределенной, т. е. она зависит от величины исходной навески.

Чтобы составить себе более ясное представление о степени точности метода, обратимся к оригинальным работам, к каковым относятся 2 работы Balling'a, работа Jüptner'a и Kraus'a. В первой своей работе⁵⁾ Balling приводит данные ряда опытов, произведенных с тремя сплавами, при выполнении которых для обработки королька металлов (сплав + кадмий) он применял

¹⁾ Ueber die Methode der goldscheidung durch Quartation mit Zink, Oest. Ztschr. f. Berg u. Httnw., 1879, № 50, стр. 597.

²⁾ Горн. Журн., 1911, т. I, стр. 36.

³⁾ Ibid. Оригинал труда Levat достать на месте не удалось.

⁴⁾ Metall. Probirkunst, 1882, 386.

⁵⁾ Oest. Ztschr. f. Berg u. Httnw., 1879, № 50.

трехкратное кипячение в азотной кислоте: сначала в кислоте у. в. 1,2 в течение около 1 часа и затем дважды в кислоте у. в. 1,3 по 10 минут. В качестве результатов им даны цифры: 1) вес сплава, пошедшего на опробование и 2) вес золота, полученного в навеске. Для возможности сравнения этих результатов мною, путем простых расчетов, было определено число проб золота в сплаве А (см. таб. I) и все веса золота, полученные кадмиевым методом, перечислены также на пробы (тысячные доли)¹⁾. Расчитанные цифры помещены в графах I и IV нижеследующей табл. I, наряду с данными Balling'a; цифры графы V составляют разность между кадмиевой пробой сплава (графа IV) и истинной (графа I).

Табл. I.

№№ опытов	Исследуемый сплав.	I	II	III	IV	V		
		Проба сплава.	Навеска гр.	Определено золота.		Разность IV—I проб.		
				гр.	проб.			
1	А. Золото-серебряный, полученный сплавлением 0,717 гр. Ag с 0,711 гр. Au.	497,9	0,119	0,058	487,4	-10,5		
2			0,108	0,054	500,0	+2,1		
3			0,087	0,043	494,3	-3,6		
4			0,0339	0,0169	498,5	+0,6		
5	В. Австрийское золото № 3 (Au - Cu)	Не указана	0,088	0,068	772,7			
6			0,176	0,135	767,0			
7			0,146	0,112	767,1			
8			0,054	0,0341	631,5			
9			С. Чистое золото	1000	0,0580	0,0582	1003,5	+3,5
10					0,0320	0,0318	993,8	-6,2
11					0,0239	0,0240	1004,2	+4,2
12					0,1580	0,1570	993,7	-6,3
13	0,0271	0,0272			1003,7	+3,7		
14	0,0292	0,0293			1003,5	+3,5		
15	0,0820	0,0810			987,8	-12,2		
16	0,0450	0,0450			1000,0	0,0		

Из таблицы видно, что колебания в степени точности кадмиевой пробы достигают значительных размеров в ту и другую сторону, доходя до 12 проб, опыт же 8-ой дает исключительную ошибку свыше 100 проб. Разумеется, такая точность совершенно недостаточна при опробовании сплавов золота.

¹⁾ Подсчеты были сделаны следующим образом. Напр., сплав для опыта А был приготовлен путем сплавления 0,711 гр. Au с 0,717 гр. Ag, следовательно, проба этого сплава будет: $\frac{0,711 \times 1000}{0,711 + 0,717} = 497,9$; в навеске 0,119 гр этого сплава кадмиевой пробой найдено золота 0,058 гр., или $\frac{0,058 \times 1000}{0,119} = 487,4$ проб золота.

Но Balling, как это можно усмотреть из его работы, пользовался при своих опытах обыкновенными аналитическими весами с точностью не превышающей 0,1 mgr., что при малых навесках, которые он применял, не могло дать достаточную степень точности, а разнообразие навесок не позволяет делать надежного сравнения результатов, ибо данная точность взвешивания различно влияет при разных навесках на результат определения. Кроме того, Balling, ограничиваясь исследованием лишь чистого золота и двух бинарных сплавов (Au—Ag и Au—Cu) одной определенной пробы каждого, оставляет в стороне определение золота в тройных сплавах (Au—Ag—Cu), т. е., влияние совместного присутствия Cu и Ag на точность метода, а это как раз и представляет наибольший практический интерес. И, следовательно, эта работа Balling'a не дает достаточного представления о методе.

Иного характера данна Jürtner'a,¹⁾ который, рекомендуя метод квартования с кадмием, как совершенно точный, приводит следующие результаты своих опытов (Табл. II).

Табл. II.

№№ опытов	ИССЛЕДУЕМЫЕ СПЛАВЫ.	Определено золота ‰	Действительно содержится Au ‰	Разница.	
				‰	проб
1	Химически чистое золото, осажденное из Au Cl ₃ сернистой кислотой . .	100,07	100,00	+ 0,07	+ 0,7
2	Австр. 10-франк. монета	90,09	90,00	+ 0,09	+ 0,9
3	Франц. 5 „ „	89,92	90,00	— 0,08	— 0,8
4	Сплавы, в которых содержание золота определено осаждением растворов щавелевой кислотой	57,89	57,91	— 0,02	— 0,2
5		57,95	57,91	+ 0,04	+ 0,4
6		99,62	99,68	— 0,06	— 0,6

Здесь уже ошибка в определении не превышает 0,9 проб и, хотя такая степень точности несравнима с точностью пробы купелированием, но она также несравнима и с точностью, полученной Balling'ом. Впрочем, и эти данные не являются достаточными настолько, чтобы на них можно было положиться, т. к. Jürtner совершенно не указывает условий работы, при которых он производил определения, давшие такую степень точности и исследованные им сплавы не отличаются разнообразием. Как видим, описанные опыты Balling'a и Jürtner'a носят предварительный характер. Наиболее же обстоятельным и ценным исследованием, посвященным интересующему нас вопросу, является работа Fr. Kraus'a: «Bestimmung von Gold und Silber in Legierungen nach forgegänger Quartation mit Cadmium»²⁾. В этом исследовании Kraus вначале подвергал опробованию ряд сплавов параллельно методом купелирования и методом квартования с кадмием, применяя при последнем способ разваривания металлического королька, предложенный Balling'ом, т. е. трехкратное

¹⁾ Oest Ztschr. f. Berg u. Httnw., 1880, № 14.

²⁾ Dingl. Polit. Journal, Bd 236, стр. 323.

кипячение с азотной кислотой, как указано выше. Результаты этих опытов даны в следующей таблице III.

Табл. III.

№ № опытов.	Присадка кадмия, кратное от веса золота.	Пр о б а с п л а в а.		Разница проб.
		Купелированием.	Кадмиевая.	
1	2 1/2	1000	1000	0
2	»	995	998,2	+ 3,2
3	»	993	996,2	+ 3,2
4	»	992,6	994,8	+ 2,2
5	»	991	995	+ 4
6	»	990,6	994,2	+ 4,2
7	»	989	992,2	+ 3,2
8	»	987,4	989,0	+ 1,6
9	»	985,4	988	+ 3,4
10	»	985,2	985,2	0
11	»	977	980,2	+ 3,2
12	»	966	971,8	+ 5,8
13	»	913,6	916,6	+ 3,0
14	»	900,2	902	+ 1,8
15	»	900,2	901	+ 0,8
16	»	900,2	900,2	0
17	»	900,2	900,4	+ 0,2
18	»	900,2	901,4	+ 1,2
19	»	900	904	+ 4
20	»	899,6	901,2	+ 1,6
21	»	899,6	902	+ 2,4
22	3	734	732	- 2
23	4	573,2	576,6	+ 2,4
24	10	49,6	47	- 2,6

Таблица показывает, что кадмиевая проба дает во всех случаях более высокие результаты, значительно превышающие допустимую при опробовании в монетных дворах погрешность (по Краусу равную 0,2 пробы). Убедившись, что эти привесы золота происходят за счет нитратов посторонних металлов, задерживающихся в порах королька, Краус произвел далее ряд опытов с измененным следующим образом способом обработки королька: вместо первой

кислоты у. в. 1,2, он применял такой же концентрации кислоту, как и вторую, т. е. у. в. 1,3 и, вместо третьей обработки в кислоте,—применял кипячение в дистиллированной воде в течение 5 минут. Последнему обстоятельству—дополнительной обработке королька водой—он придавал существенное и важное значение, что и подтвердил полученными результатами, сведенными в следующую таблицу IV.

Табл. IV.

№ № опы- тов.	ВЗЯТО ДЛЯ ОПЫТА.				Определено золота в числах золо- того разно- веса.	Разница проб.	Примечание.
	Au	Ag	Cu	Cd			
	в числах золотого равновеса, т. е. 0,5 гр. = 1000 частей.						
1	950	—	50	2380	950,2	+ 0,2	
2	900	—	100	2250	900,2	+ 0,2	
3	850	—	150	2140	850	0	
4	800	—	200	2000	800,4	+ 0,4	
5	750	—	250	1900	750,2	+ 0,2	
6	950	50	—	2380	950	0	
7	900	100	—	2250	900,6	+ 0,6	
8	850	150	—	2140	850,2	+ 0,2	
9	800	200	—	2140	799,6	+ 0,4	
10	750	250	—	2000	750,2	+ 0,2	
11	900	50	50	2250	902	+ 2,0	без кипячения с водой.
12	900	100	—	2250	900	0	
13	800	150	50	2250	799,4	— 0,6	
14	700	250	50	2250	700	0	
15	600	300	100	2200	600	0	
16	500	400	100	2000	500,2	+ 0,2	
17	400	500	100	2000	400,2	+ 0,2	
18	250	650	100	2000	250	0	
19	50	800	150	2000	50	0	
20	25	900	75	2000	24,8	— 0,2	

Таким образом, дополнительная обработка королька кипячением в воде, способствуя удалению нитратов, действительно является усовершенствованием, т. к. она позволила Краусу достичь большей точности определения.

Однако отметим, что Краус пользовался при последнем ряде опытов не готовыми сплавами, а приготовляя их каждый раз сплавлением определенных количеств металлов, весом в сумме 0,5 гр., с кадмием непосредственно в королек, поступавший затем в дальнейшую обработку. Считая метод квартования с кадмием обладающим большими преимуществами перед обычной купеляцией, и полагая, что он пришел к правильным результатам, решающим вопрос о точности метода, Краус все же замечает, что желательнее было бы, чтобы последний был «vergleichsweise und näher geprüft»—сравнительно и ближе исследован в различных пробирных учреждениях, ведущих повседневное опробование золотосодержащих сплавов. К сожалению, сам Краус такого сравнительного (с купелированием) исследования сплавов с применением предложенного им способа обработки металлического королька не произвел.

Результаты, полученные Краусом, проверялись Balling'ом, который во второй своей работе¹⁾ исследовал новый ряд сплавов—различных комбинаций Au, Ag, Cu с платиной. Главнейшей целью этой работы являлось выяснение влияния платины на определение золота кадмиевым методом, что само по себе не лишено интереса, но она также интересна и в том отношении, что опыты были проведены с применением способа обработки металлического королька, предложенного Краусом.

¹⁾ Oest. Ztehr. f. Berg u. Httaw., 1881, № 4, стр. 53.

Результаты этой работы, представленные в нижеследующей таблице V, показывают на первый взгляд довольно удовлетворительную точность определения, но при детальном рассмотрении оказывается, что в расчетах Balling'ом допущены существенные ошибки. Сплавы для своих опытов он готовил следующим образом: точно взвешивал произвольные количества компонентов будущего материала в различных комбинациях, сплавлял их и рассчитывал затем по исходным весам процентный состав полученного сплава. От приготовленного таким образом ряда материалов он брал навески и определял в них содержание золота кадмиевой пробой и расчетным путем, сравнивая затем эти цифры. При проверке оказалось, что содержание золота в большинстве навесок было рассчитано неправильно. Так, напр., в 3-ем опыте Balling дает содержание золота 0,1850 гр. в навеске 0,2229 гр. сплава, в который входит 11,215% Cu и 0,852% Pt, тогда как на самом деле золота в ней должно быть:

$$\frac{0,2229 \cdot [100 - (11,215 + 0,852)]}{100} = 0,1960 \text{ гр.}$$

Кадмиевой же пробой определено в этой навеске 0,1850 гр. золота, следовательно, разница составляет $0,1850 - 0,1960 = -0,0110$ гр. или в пробах:

$$\frac{-0,0110 \times 1000}{0,2229} = -49,3, \text{ а между тем по Balling'у эта разница} = 0.$$

Исправленные таким образом цифры приведены в той же табл., в гр. 4.

Таблица V.

№ опытов.	Сплав золота с содержанием.			1. Навеска сплава А гр.	2. Содержится золота в навеске по Balling'у гр.	3. Определено золота кадмиевой пробой. б гр.	4. Действительно содержится золота в навеске (испр.) а гр.	Разница.	
	Ag % %	Pt % %	Cu % %					б — а гр.	(б—а).1000 А проб.
1	—	16,290	1,253	0,1995	0,1645	0,1646	0,1645	+ 0,0001	+ 0,5
2	—	15,111	0,699	0,2144	0,1805	0,1805	0,1805	0	0
3	—	11,215	0,852	0,2229	0,1850	0,1850	0,1960	- 0,0110	- 49,3
4	—	21,922	0,941	0,2559	0,2028	0,2029	0,1974	+ 0,0055	+ 21,5
5	—	7,293	1,094	0,1371	0,1256	0,1259	0,1256	+ 0,0003	+ 2,2
6	10,259	23,536	0,905	0,1657	0,1080	0,1080	0,1082	- 0,0002	- 1,2
7	8,497	23,072	0,562	0,1777	0,1205	0,1205	0,1206	- 0,0001	- 0,6
8	11,064	23,182	0,948	0,1898	0,1230	0,1232	0,1230	+ 0,0002	+ 1,1
9	—	—	1,024	0,2071	0,2050	0,1765	0,2049	- 0,0284	- 137,1
10	—	—	1,377	0,2429	0,2396	0,2400	0,2396	+ 0,0004	+ 1,6
11	33,268	—	0,529	0,2090	0,1560	0,1565	0,1384	+ 0,0181	+ 86,6
12	33,456	—	0,490	0,1739	0,1672	0,1665	0,1149	+ 0,0516	+ 296,7

Эти данные позволили Balling'у сделать вывод, что платина, удаляясь без труда азотной кислотой вместе с кадмием и, особенно, с серебром, не влияет заметно на точность определения золота кадмиевым методом, если входит в

сплав в количестве, не превышающем 1%. Однако, как видно из таблицы V, исправленные цифры сильно изменяют картину и становится затруднительным сказать, что, собственно, является причиной такой пестроты результатов: присутствие ли платины, недостатки ли самого метода, или что либо другое ¹⁾.

Упомянутыми исследованиями Balling'a, Jüptner'a и Kraus'a и исчерпываются экспериментальные работы, посвященные кадмиевой пробе. Данные их о степени точности последней, как видим, мало определены и недостаточно согласны. Они согласны, пожалуй, лишь в том, что говорят, вообще, за большую или меньшую степень *неточности* метода. Что касается пределов этой неточности, то они остаются не выясненными ибо, хотя исследования Kraus'a и дают стройный ряд цифр, но вторая работа Balling'a их не подтверждает. Вместе с тем в новейших курсах пробирного искусства, как указано выше, точность кадмиевой пробы характеризуется, как приближенная, достигающая 3-го или 4-го десятичного знака ²⁾, что скорее согласуется с данными Balling'a, нежели Kraus'a.

Таким образом, литературные источники не дают аналитику, пожелавшему воспользоваться кадмиевым методом для опробования сплавов, прочного основания, на которое он мог бы положиться без предварительной проверки пределов допускаемой ошибки определения.

С целью произвести такую проверку и выяснить возможность практического осуществления метода Balling'a и была предпринята настоящая работа.

Было предположено сначала опробовать кадмиевым методом ряд искусственно приготовленных сплавов с различным содержанием золота в них и, установив степень точности, проверить ее затем на промышленных сплавах. При этом в качестве основного условия было принято положение: производить сравнение полученных результатов с пробой обычного купелирования. В пользу этого условия говорят следующие соображения:

1) определение золота купелированием весьма точно—не ниже 0,2 проб ³⁾,
 2) в виду ливкации и окисления меди при приготовлении сплава, проба его, рассчитанная по исходным весам компонентов, редко совпадает с истинной, поэтому сравнение результатов кадмиевой пробы с такой рассчитанной пробой не может быть надежным,

и 3) хотя прием Kraus'a—навешивание составных элементов отдельно для каждого опыта, и сравнение полученного в результате опыта веса королька с весом золота, пошедшего в навеску, и является заманчивым, но он требует абсолютно чистого золота и, кроме того, нет уверенности, что поведение компонентов при обработке королька будет такое же, как при опробовании готового сплава, поэтому такой прием тоже не может быть применен при проверке результатов кадмиевой пробы.

Для выполнения намеченного из имевшихся в лаборатории различных остатков золота был приготовлен первый ряд исходных сплавов, для чего эти остатки сначала были сплавлены в кричольной печи в графитовом тигельке и полученный корольок прокован и прокатан в пластинку для удобства взятия навесок от него. Далее материал был подвергнут опробованию купелированием, которое показало следующий состав его:

Au —	961,2	проб
Ag —	21,8	»
Лигатуры	17,0	»
	1000,0	»

¹⁾ Кстати заметим, что и здесь Balling ограничивается точностью взвешивания до 0,1 мгр.

²⁾ Можно предполагать, что авторы этих курсов основывались при таком утверждении на неопубликованных собственных опытах.

³⁾ Т. К. Rose в The Met. of Gold (1906, стр. 489) указывает, что при точности весов 0,025 мгр. точность определения не превышает 0,15 проб, а при точности весов 0,01 мгр. она достигает $\pm 0,02$ пробы.

Некоторое количество этого материала послужило одним из исследуемых сплавов, а из остальной части, путем сплавления с чистым серебром и электролитной медью, были приготовлены другие исходные сплавы с расчетом, чтобы иметь в них различные градации содержания золота, при чем присадка меди и серебра во всех случаях производилась в отношении 2:1. Полученные по сплавлению корольки прокатывались в пластинки, из которых нарезалась стружка. После чего эти материалы были исследованы параллельным опробованием по методу купелирования и методу Balling'a.

Опробование купелированием во всех случаях производилось при следующих условиях.

1) На корольковых весах отвешивались 3 навески для каждого сплава по 250 mgr., из которых 2—в качестве контрпроб,

2) квартование с серебром производилось в отношении:

$$\text{Ag} : \text{Au} = 2,0 - 2,2 : 1;$$

при таком отношении достигается наибольшая точность определения, что ясно показывают следующие данные Rose¹⁾, которые являются результатом большого числа однородных опытов:

Отношение серебра к золоту	2,71	2,50	2,00
Засада серебра в корточке, частей на 1000 . . .	0,766	0,755	0,655
Потери золота	0,292	0,208	0,062
Surcharge (алгебраическая сумма)	0,292	0,208	0,062

3) Присадка пробирного свинца делалась по таблице Kandelhardt'a, частью в виде фольги, в которую завертывалась навеска сплава и частью в виде шариков.

4) Купелирование осуществлялось в капелях фирмы Morgan, Battersea.

5) Корточки разваривались согласно указанию Т. К. Rose²⁾: сначала корточка кипятилась 25 мин. в 25 см.³ предварительно нагретой азотной кислоты у. в. 1,2, нитрат серебра сливался и колбочка промывалась горячей водой; затем наливалось 20 см.³ горячей азотной кислоты у. в. 1,3, опускался кусочек промытой водой пемзы и кипячение продолжалось еще 15 минут, после чего кислота сливалась и корточка промывалась декантацией 3 раза горячей водой и 2 раза холодной; дальнейшие манипуляции обычны.

6) Взвешивание золота производилось на корольковых весах с точностью до $\pm 0,02$ mgr., при чем, в случае, если по крайней мере две корточки давали совершенно совпадающие веса, проба сплава рассчитывалась по этим последним, что обычно и получалось.

Опробованные купелированием сплавы подвергались затем испытанию методом Balling'a, производившимся следующим образом. Для обработки королька был принят путь, указываемый Schiffner'ом³⁾, как наиболее новый: двукратно-кипячение в азотной кислоте—первое в кислоте у. в. 1,2 в течение 60 минут и второе—в кислоте у. в. 1,3—10 минут и затем кипячение в дистиллированной воде—5 минут. Последующая промывка королька, переведение в тигелек прокаливание и т. д. производилось, как и при пробе купелированием. На опробование бралось по 2 навески сплава по 250 mgr. и каждая обрабатывалась особо⁴⁾. Присадка кадмия—в 2¹/₂ кратном количестве от веса золота, за вычетом имеющихся в сплаве Cu и Ag. При таком количестве кадмия королек металлов, согласно указаниям всех авторов, обладает наибольшей способностью сопротивляться разрушению при разваривании.

¹⁾ The Met. of Gold, 1906, стр. 486.

²⁾ Ibid, 480.

³⁾ Einf. in. die Pbobierkunde, 1912, стр. 108.

⁴⁾ Kraus обрабатывал по 2 королька в одной колбе.

Во избежание потерь золота при сплавлении с кадмием, могущих произойти от неполного сплавления материала с ним, и механических—при переведении навески в тигелек с цианистым калием, эта операция производилась следующим путем. Из кадмия, очень легко поддающегося механической обработке, вальцовкой приготавливалась «фольга», толщина которой регулировалась так, чтобы требуемое количество кадмия для одной пробы имело вид пластинки около 3 см. в квадрате; полученный листок складывался в так называемый «карман» (как это делается при изготовлении фильтра из бумаги), в него помещалась навеска и заворачивалась в «пакетик», который тогда опускался в предварительно расплавленный в тигельке цианистый калий.

Взвешивание золота и здесь производилось на тех же корольковых весах, что и при пробе купелированием, при чем, в случае значительного несоответствия обоих результатов, бралась третья навеска для контроля.

Результаты произведенных при этих условиях опытов с указанным выше первым рядом сплавов представлены нижеследующей таблицей VI.

Табл. VI.

Исследуемый материал.	Проба купелированием.	Присадка кадмия.		Проба определенная кадмиевым методом.	Характер королька.	Разница проб.	Примечание.
		Кратное по отношению к золоту.	В навеску мгр.				
Сплав № 1	961,2	2 ^{1/2}	590	975,6	соверш. разв.	+ 14,4	
» »	»	»	»	977,2	» »	+ 16,0	
» »	»	»	»	984,0	наполов. »	+ 22,8	
» »	»	3 ^{1/2}	830	963,6	» »	+ 2,4	
» № 2	865,4	2 ^{1/2}	500	877,6	целый	+ 12,2	
» »	»	»	»	877,4	»	+ 12,0	
» »	»	»	»	877,8	наполов. разв.	+ 12,4	
» »	»	3 ^{1/2}	730	861,2	соверш. »	— 4,2	
» № 3	751,2	2 ^{1/2}	410	769,8	целый	+ 18,6	
» »	»	»	»	769,8	наполов. разв.	+ 18,6	
» »	»	»	»	770,2	целый	+ 19,0	
» »	»	3 ^{1/2}	595	748,0	соверш. разв.	— 3,2	
» № 4	594,4	2 ^{1/2}	275	614,0	целый	+ 19,6	
» »	»	»	»	613,4	наполов. разв.	+ 19,0	
» »	»	»	»	615,0	» »	+ 20,6	
» »	»	3 ^{1/2}	430	590,0	соверш. »	— 4,4	
» »	»	3	350	610,2	целый	+ 15,8	разварив. производил. в воздушной бане.

Разница в определениях кадмиевым методом и купелированием, как видим, получилась значительная. Но так как опыты производились с заведомо загрязненным золотом, пошедшим на приготовление исходных сплавов, то можно думать, что причина высокой разницы лежит в том, что один из загрязняющих элементов, по видимому свинец, находившийся быть может в незначительном количестве, все же сильно способствовал задерживанию посторонних элементов в золотом корольке. Такое предположение оправдывалось следующими ненормальностями, наблюдаемыми при выполнении опытов. Исследуемые сплавы при прокатке в пластинку, даже после отжига, проявляли сильную хрупкость, не исключая и исходного сплава № 1, несмотря на его высокопробность. В момент опускания пакетика навески в расплавленный цианистый калий сплавление металлов сопровождалось вспышкой голубоватым

пламенем и отделением от жидкого королька значительного количества хлопьевидного, не сплавляющегося с последним, черного цвета осадка¹⁾. Далее, при кипячении в кислотах и, особенно, в воде корольки легко рассыпались, часто в тонкий порошок, который при дальнейшем прокаливании не имел ни малейшей склонности к спеканию в одно целое. Цвет такого порошка и после прокаливании оставался коричневым, обуславливаясь присутствием образующихся при прокаливании окислов (Cd O, Cu O, Pb O).

Что действительно посторонние элементы задерживались в золотом корольке, образуя так называемую «засаду», было установлено следующим образом. 3 королька золота (после взвешивания) были растворены в небольшом количестве царской водки, раствор—дважды выпарен с HCl и разбавлен водой, при этом выпал осадок Ag Cl—чем было доказано присутствие серебра. После отстаивания Ag Cl было отфильтровано, фильтрат выпарен до малого объема, золото осаждено сернистым газом, отфильтровано и в фильтрате определены Cu и Cd,—первая реакцией с аммиаком, второй осаждением сернистым водородом из цианистого комплекса.

Основываясь на указании Balling'a, что при большем количестве присаживаемого кадмия отделение золота от посторонних металлов происходит лучше²⁾, с целью выяснения возможности уменьшения засады был поставлен ряд опытов с $3\frac{1}{2}$ -кратным количеством кадмия. Результаты этого ряда опытов показаны в той же табл. VI. Они как будто подтверждают это указание, но здесь выступило новое обстоятельство—неизбежность механических потерь, благодаря тому, что корольки в этих случаях рассыпались в мелкую пыль, собирание которой затруднительно. Испытание корольков этого ряда опытов на засаду показало присутствие последней и, повидимому, в том же количестве, как и в предыдущем случае и, следовательно, отрицательные «разницы» табл. VI в большей части обуславливались именно механическими потерями золота³⁾ и лишь в меньшей—влиянием количества кадмия. Чтобы доказать это положение, необходимо было при разваривании сохранить корольки в целой форме. Предварительными опытами было установлено, что при кипячении в воздушной бане это без труда удается, т. к. колбочка в ней равномерно нагревается по всей поверхности и поэтому при кипении не происходит толчков, вызываемых местным перегревом; данные для одного из таких опытов со сплавом № 4 показаны в табл. VI—они подтверждают упомянутое предположение.

Опыты с данным рядом сплавов на этом были оставлены, они послужили в качестве предварительных. В дальнейшем было решено произвести ряд таких же опытов при совершенно тех же условиях, но со сплавами, приготовленными из химически чистых металлов.

Для означенной цели химически чистое золото готовилось из имевшихся в лаборатории корточек от разваривания по способу Krüss'a⁴⁾ с изменением некоторых деталей в отделении от серебра и, главным образом, с изменением способа осаждения золота, которое производилось насыщением чистого раствора хлорного золота сернистым газом. Губчатое золото после осаждения, просушки и прокаливания непосредственно поступало для приготовления сплавов.

Химически чистое серебро готовилось из хлористого путем двухкратного восстановления металла содой; после вторичного восстановления серебро отливало в изложницу в виде пластины и прокатывалось далее в тонкую ленту, из которой нарезались «квартовки».

Медь применялась электролитная марки Kahlbaum.

¹⁾ Состоявшего, повидимому, главным образом из Cd O и углерода. Реакцией с Sn Cl₂ золота в этом осадке не было обнаружено.

²⁾ Oest. Ztschr. f. Berg u. Httw, 1879, № 50.

³⁾ Кстати заметим, что отрицательные различия в данных Balling'a, вероятно, обязаны этой-же причине; сам Balling воздерживается от объяснения этого явления.

⁴⁾ Liebigs Annalen, 273—238, (1887), стр. 43.

Из полученных таким образом очищенных материалов было приготовлено 5 сплавов различной концентрации золота, путем сплавления определенных количеств металлов в шамотовом тигельке под углем на горелке Мекера с дутьем, при чем присадка меди и серебра производилась, как и в предыдущем ряде сплавов в отношении 2:1. Корольки по сплавлению были очищены от угля, прокатаны в пластинки и нарезаны в стружки. Низкопробные сплавы № 8 и № 9 перед последней операцией предварительно были очищены кипячением в слабой серной кислоте от тонкой пленки окиси меди, которая образовывалась при отжиге, оказавшемся необходимым для прокатки этих материалов, в виду их жесткости ¹⁾. Остальные сплавы не нуждались в отжиге и поверхность пластинок было достаточно чиста.

При исследовании этих сплавов были также проведены опыты с $3\frac{1}{2}$ -кратным количеством присаживаемого кадмия, при чем разваривание корольков в этих случаях осуществлялось в воздушной бане. Кроме того, с целью выяснения возможности сокращения времени разваривания, дополнительно были сделаны еще опыты с продолжительностью кипячения в первой кислоте 40—45 минут.

Полученные результаты для этого ряда опытов сведены в нижеследующую табл. VII, при чем звездочками в ней отмечены опыты с сокращенной продолжительностью кипячения.

Табл. VII.

№№ сплавов.	а Проба, определенная купелированием.	b Проба, определенная кадмиевым методом. Cd (+ Cu + Ag): Au = 2 ¹ / ₂ : 1	Характер корольков кадмиевой пробы. (b)	Разница (b—а) проб.	с Проба определенная кадмиевым методом. Cd (+ Cu + Ag): Au = 3 ¹ / ₂ : 1	Характер корольков кадмиевой пробы. (с)	Разница (с—а) проб.
5	949,0	952,3*)	целый	+3,3	951,6*)	целый	+2,6
		943,8	разв. до пыли	-5,2	951,2*)	»	+2,2
		950,8	целый	+1,8	949,2	»	+0,2
6	850,2	851,6	разв.	+1,4	851,0	разв.	+0,8
		851,8	целый	+1,6	850,8	целый	+0,6
7	748,2	748,2	разв.	0	747,2	целый	-1,0
		748,2	целый	0	749,2	»	+1,0
8	601,0	604,4*)	целый	+3,4	600,8	разв.	-0,2
		603,4	разв.	+2,4	602,0	целый	+1,0
		604,4*)	целый	+3,4			
9	503,2	504,8*)	разв.	+1,6	505,4*)	целый	+2,2
		505,4*)	целый	+2,2	505,4*)	»	+2,2
		501,4	разв. до пыли	-1,8	503,6	»	+0,4

¹⁾ Но не хрупкости, как в предыдущем ряде сплавов.

Далее, при совершенно аналогичных условиях такого же рода исследования были произведены с четырьмя промышленными сплавами. Последние обычным путем переплавлялись в графитовом тигле, отливались в слитки, от которых на сверлильном станке отбиралась стружка для опробования. Были получены следующие результаты (табл. VIII).

Табл. VIII,

№ сплава.	Определено купелированием			Определено кадмиевым методом Au проб.	Характер корольков кадмиевой пробы.	Разница проб.	Примечание.
	Au проб.	Ag проб.	Лигатуры проб.				
I	914,6	—		917,2	разв.	+2,6	
				914,4	> до пыли	-0,2	
				913,8	тоже	-0,8	
II	834,8	107,6	57,6	835,8	целый	+1,0	
				836,4	>	+1,6	
III	678,6	145,3	176,0	680,8	целый	+2,1	} продолжи- тельность кипячения в первой кис- лоте 45 ми- нут.
				681,2	>	+2,5	
IV	582,3	133,3	284,4	585,2	целый	+2,9	
				585,2	>	+2,9	

При выполнении опытов, представленных табл. VII и VIII, явлений, имевших место при исследовании загрязненных сплавов, описанных выше (стр. 98), не наблюдалось: при достаточном внимании значительно легче удавалось предотвратить разрушение королька (даже при $3\frac{1}{2}$ -кратном количестве кадмия), а если он и рассыпался, то на крупные частички, которые легко собирались в корольки и при последующем прокаливании также легко спекались в одно целое, как и корточки при купелировании, приобретая цвет золота. Вспышка голубоватым пламенем при сплавлении с кадмием наблюдалась и при этих опытах, но отделение от королька хлопьевидного осадка здесь было незначительно.

Полученные результаты (табл. VII и VIII) указывают на степень точности метода Balling'a, как не превышающую 2—3 проб и при $3\frac{1}{2}$ -кратной присадке кадмия и обработке королька в первой кислоте не менее 60 минут, — как достигающую 1,0 пробы, что мало отличается от данных Краус'a, который при аналогичных опытах получил такую—около 4 проб (табл. III). Но Краус, приписывая такую малую степень точности задерживанию азотно-кислого кадмия в порах королька, показал вторым рядом своих опытов, что до некоторой степени это явление может быть избегнуто, если применять дополнительную обработку королька водой и, что тогда степень точности может быть достигнута не ниже 0,6 проб. Во всех моих опытах дополнительное кипячение корольков в воде было, как обязательное условие и, несмотря на это, последняя цифра Краус'a ими не подтвердилась.

Рассмотрение табл. VII и VIII показывает, что метод Balling'a дает всегда привесы и что неточность его обуславливается исключительно «заса-

дой» металлов¹⁾, ибо отрицательные «разницы» получались только тогда, когда золотой королек рассыпался до пылевидного состояния и, следовательно, были неизбежны механические потери. То же самое можно усмотреть и из данных Kraus'a: почти во всех случаях он получал привесы, не исключая и второго ряда опытов (табл. IV).

Такая засада, как известно, и при методе купелирования является неизбежной и довольно значительной: на стр. 97 мы видели, что она составляет около 0,7 проб и часто при нормальных условиях работы в корточке остается серебра от 1,0 до 1,2 проб²⁾. Но при купелировании имеются также потери золота через улетучивание, всасывание капелью и растворение в кислоте и эти потери по счастливой случайности как раз компенсируются засадой настолько, что определение золота купелированием является весьма точным методом.

Подобной компенсации при кадмиевой пробе в большинстве случаев не происходит, ибо единственный возможный источник потерь золота—растворение при разваривании, очевидно, недостаточно велик, а, благодаря неудобной для растворения металлов форме, королька (шаровидной), это растворение затруднено и засада достигает больших размеров, чем при купелировании, при чем она редко бывает постоянной даже при совершенно аналогичных условиях работы, завися от каких то случайностей. На это указывает то обстоятельство, что золотые корольки от одного и того же сплава, опробованного одинаковым образом, все же редко совпадают по весу. Лишь при некоторых условиях эта компенсация иногда наступает и при кадмиевой пробе, т. к. некоторые опыты, как это видно из табл. III, IV, VII и VIII, дают разность равную 0. И, очевидно, имеются факторы, способствующие осуществлению такой компенсации. В предыдущих опытах было показано, напр., что большее количество присаживаемого кадмия и продолжительность кипячения являются одними из таких факторов, ибо они способствуют уменьшению засады. Этими факторами могут быть также интенсивность кипячения, концентрация кислоты и т. п.

Обращаясь к условиям выполнения второго ряда опытов Kraus'a, замечаем, что здесь в качестве первой кислоты, как упомянуто выше, Kraus применял сразу кислоту у. в. 1,3 и достигнутая им при этих опытах точность определения около 0,2—0,6 проб, не подтвердившаяся моими опытами, при которых применялась кислота у. в. 1,2, может быть приписана не только дополнительной обработке королька водой, как это утверждает Kraus, но также и применению при разваривании более концентрированной первой кислоты. Можно предполагать, что последняя, благодаря более энергичному растворяющему действию в отношении посторонних металлов, а также и—самого золота, особенно в присутствии обильного количества окислов азота³⁾, выделяющихся в начале действия кислоты на королек,—является одним из вышеуказанных факторов. С целью убедиться в этом предположении было поставлено несколько опытов, при которых кипячение королька производилось дважды в азотной кислоте у. в. 1,3—в первой—60 мин. и во второй—10 мин. и один раз с водой в течение 5 мин. Материалами для этих опытов послужили те же сплавы, что и для предыдущих. При этом получены следующие результаты (табл. IX).

¹⁾ Наличие засады из Ag, Cu и Cd была и в этом случае фактически установлена обработкой 28 корольков золота указанным на стр. 99 путем.

²⁾ Т. К. Rose, The Met. of gold, 1906, стр. 485.

³⁾ Окислы азота образуют азотистую кислоту, которая по указанию Rose (The Met. of gold, стр. 484) растворяет золото, если в сплаве нет серебра, а т. к. при квартовании с кадмием в корольке заключается мало серебра, то растворение золота в этом случае в присутствии окислов азота может иметь место.

Таблица IX.

№. сплава.	П Р О Б А.		Характер корольков кадмиевой пробы.	Разница проб.
	Купелириванием.	Кадмиевая.		
6	850,2	851,2	целый	+ 1,0
		850,6	»	+ 0,4
II	834,8	835,6	целый	+ 0,8
		835,4	»	+ 0,6
8	601,0	600,3	слегка разв.	- 0,7
		600,3	» »	- 0,7

что при больших навесках точность метода может повыситься до 0,5 пробы, на каковую указывает Краус данными второго ряда своих опытов (табл. IV), для которых он брал навески 0,5 гр.

Следовательно, способ обработки металлического королька, примененный в последних опытах, можно считать наиболее правильным, дающим наилучшие результаты. И степень точности метода Balling'a при таком способе работы может быть охарактеризована, как достигающая 1,0 пробы всегда в сторону привеса, если корольек золота сохранил свою форму. Лишь при более тщательной и длительной обработке и навесках сплава в 0,5 гр.—точность определения может быть достигнута 0,5 пробы.

Замечу, кстати, что поучительным примером того, что может дать кадмиевый метод при опробовании загрязненных сплавов, являются цифры табл. VI.

Практическое выполнение этого метода при опробовании сплавов золота с означенной степенью точности 0,5—1,0 пробы, выработанное в согласии с литературными указаниями и на основании собственного опыта, представляется в следующем.

Навеску 500 мгр. сплава, завернутую, как описано выше, в кадмиевую фольгу, взятую приблизительно в $2\frac{1}{2}$ —кратном количестве от веса золота, содержащегося в навеске, опускают в ванну из 3—4 гр. цианистого калия, расплавленного на газовом, спиртовом или керосиновом пламени в фарфоровом тигельке (емкостью около 10 см³). В начале пакетик держится на поверхности KCN, затем кадмий начинает плавиться и навеска опускается на дно, где металлы окончательно сплавляются в жидкий подвижной корольек. Сплавление длится не более $\frac{1}{2}$ минуты, после чего тигелек снимают с горелки, дают ему вполне остыть и затем погружают в стакан с горячей водой, в которой цианистый калий быстро растворяется, освобождая металлический корольек¹⁾. Последний извлекают из стакана пинцетом и промывают водой. В это время в растворительную колбу²⁾ помещают около 25 см.³ азотной кислоты уд. веса 1,3 и нагревают газовым или керосиновым пламенем на асбестовой сетке. Когда из горлышка колбы появятся пары азотной кислоты, в нее, не прекращая нагревания, вводят пинцетом корольек металлов. Тотчас начинается бурное кипение с обильным выделением окислов азота; последние

1) Ввиду ядовитости синильной кислоты, при всех операциях с KCN необходимо соблюдать осторожность, производя их в вытяжном шкафу.

2) Совершенно такую же, какая применяется при разваривании корточек от купелирования.

При выполнении опытов было замечено, что растворение посторонних металлов в первой кислоте протекало энергичнее, чем в предыдущих опытах, и без ущерба стойкости золотого королька; напротив, последний при такой обработке удавалось легче сохранить в неразрушенной форме без особых предосторожностей, на что также указывает и Краус в вышецитированной статье.

Что касается степени точности, то, как видим, она повысилась до 0,7 — 1,0 пробы, но, принимая во внимание, что здесь навески составляли 0,25 гр., возможно допустить,

через несколько минут исчезают и кипение становится спокойным и ровным, и его продолжают не менее 1 часа. После чего декантацией удаляют нитраты из колбы, последнюю промывают горячей дистиллированной водой, приливают 15—20 см.³ нагретой почти до кипения азотной кислоты уд. в. 1,3 и снова кипятят не менее 10 минут. Затем кислоту удаляют, снова промывают колбу горячей водой, приливают 15—20 см.³ нагретой до кипения дистиллированной воды и кипятят еще 5 минут. Далее сливают воду, промывают колбу дважды горячей водой и один раз холодной. Слив последнюю промывную воду, колбочку наполняют до верха дистиллированной водой и опрокидывают в фарфоровый тигелек. Затем, как обычно, золото сушат, прокаливают и взвешивают.

Если кипение во второй кислоте начинается с трудом, обнаруживая признаки возможных толчков, то в колбочку, во избежание разрушения королька, опускают прокипяченный в воде кусочек пемзы, шамота или, как рекомендует Kraus,—кусочек древесного угля. Часто и без этих средств корольек удается сохранить не разрушенным, особенно, когда применяют воздушную баню при разваривании. В случае разрушения королька до пылевидного состояния, пробу надо считать потерянной, что, впрочем, при достаточном внимании случается весьма редко.

Число навесок сплава для контроля должно быть не менее трех.

При отвешивании требуемого количества кадмия нужно знать предварительно хотя бы приблизительно пробу сплава, но если она не известна, то это не является необходимым, как видно из следующего. Табл. VII показывает, что 3¹/₂-кратное количество кадмия от веса золота не только не понижает степень точности метода, но даже повышает ее, поэтому, если присадка кадмия будет находиться в пределах от 2¹/₂ до 3¹/₂-кратного количества от золота, то можно рассчитывать на получение точности определения не ниже 0,5—1,0 пробы. На основании этих соображений составлена нижеследующая табличка, по которой можно при опробовании определять присадку кадмия, беря кратное от *навески сплава*, руководствуясь при этом определением пробы сплава на глаз по цвету слитка или стружки:

При пробе от 1000 до 850	2 ¹ / ₂ —кратн.	от навески	
» 850 до 700	2	»	»
» 700 » 550	1 ¹ / ₂	»	»
» 550 и ниже	1	»	»

т. е., если проба сплава по цвету, напр., определена около 800, то при навеске в 500 mgr., кадмия нужно взять $0,5 \times 2 = 1,0$ гр. Присадка кадмия, взятая по этой табличке, всегда находится в пределах от 2¹/₂ до 3¹/₂-кратного количества от веса золота, указанные же градации проб при некотором опыте легко различимы на глаз. При этом лишь необходимо более внимательное и осторожное разваривание королька, во избежание его разрушения. Впрочем, применение при разваривании воздушной бани¹⁾ может гарантировать целостность королька.

Одно определение методом Balling'a при 3 навесках, считая с момента отвешивания последних, занимает 2¹/₂—3 часа времени, из которых 1 час разваривания в первой кислоте не требует никакого внимания и может считаться свободным. Как видим, экономия во времени, по сравнению с пробой купелированием, получается не менее 2—2¹/₂ часов и составляется за счет тяжелой, требующей искусства, работы у муфеля и механической обработки корольков.

¹⁾ В случае отсутствия, воздушная баня легко может быть изготовлена из нескольких кусков асбестового картона.

Метод не требует какого-нибудь специального лабораторного оборудования: обыкновенные фарфоровые тигли (служба которых неограничена), горелки, колбочки и т. п., доступные для любой лаборатории приборы, позволяют без особых затрат осуществить опробование этим методом—и в этом его главное преимущество.

Что касается материалов и топлива, то расход их при опробовании кадмиевым методом является ничтожным: 10—12 гр. цианистого калия, 2—4 гр. металлического кадмия, обычное количество азотной кислоты и небольшое количество горючего для работы горелок в течение около 1½ часов,—это все, что требуется на одно определение. Расход этот растет пропорционально числу проб.

Не лишне отметить, что, если при опробовании сплавов требуется также определение лигатуры, то оно легко и быстро может быть произведено при методе квартования с кадмием попутно с определением золота (с достаточной для этого метода степенью точности). Для этого собирают в эрленмейеровскую колбу сдкантированные кислоты от разваривания и промывные воды и в них определяют серебро титрованием роданистым аммонием по Volhard'у¹⁾. Как показал Kraus²⁾, определение серебра при этом получается с точностью не ниже 2,0 проб. Лигатура может быть вычислена по разнице. Таким образом, и с этой стороны метод Balling'a не составляет затруднений.

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующий вывод. Определение золота в сплавах методом квартования с кадмием, давая степень точности не превышающую 0,5—1,0 пробы и редкое совпадение результатов для одного и того же материала, не может служить для целей точного опробования. Для последних метод квартования с серебром остается единственным, незаменимым. В тех же случаях, где указанная степень точности определения золота является допустимой, метод имеет перед купелированием много неоспоримых преимуществ, как в смысле простоты и несложности операций, так в смысле доступности и дешевизны лабораторного оборудования, и—при единичном опробовании—в смысле экономии времени, труда и материалов.

Для целей учета золота в наших золотодобывающих предприятиях, где опробование является единичным и точность его 0,5—1,0 пробы—вполне достаточной, метод Balling'a с успехом может быть применяем, тем более при настоящих экономических условиях, при которых он часто может оказаться единственным практически возможным.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. В. Я. Мостовичу, непосредственным руководством, советами и указаниями способствовавшему выполнению настоящей работы.

1) Метод Volhard'a дает точность определения серебра в сплавах около +4,0 проб, но благодаря потерям при собирании промывных вод и задержке Ag в корольке, здесь происходит некоторая компенсация в степени точности в лучшую сторону. Очевидно, что точный метод, определения серебра по Gay-Lussac'у в этом случае не применим.
2) Dingl. Pol. Journal, Bd. 236, стр. 326.