

Министерство культуры Республики Татарстан  
ГАПОУ «Казанский техникум народных художественных промыслов»

Рекомендовано Методическим советом  
в качестве методического пособия для  
обучающихся по профессии «Ювелир»

**БАКАКИН ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ**  
**«МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЗОЛОТЫХ СПЛАВАХ**  
**И МЕТОДИКА РАСЧЁТА ПРОБ»**

КАЗАНЬ

## Методика определения золота в золотых сплавах.

### Определение проб Au.

Метод состоит в том, что навеску испытуемого сплава весом 250 мг завертывают в свинцовую фольгу и помещают в раскаленную до красна капель, которую вносят в муфельную печь (разогрева 900-950°C).

Полученный королек сплава раскатывают в корточку и разваривают в  $\text{HNO}_3$  для удаления серебра.

Корточку золота взвешивают и рассчитывают пробу сплава. Параллельно с пробой сплава в аналогичных условиях обрабатывается контрольная проба-чек.

### Реактивы, растворы, оборудование.

1. Азотная кислота, х.ч.; ГОСТ 1461-48, d=1,4; 1,26; 1,18
2. Серная кислота, х.ч., ГОСТ 4204-66
3. Свинцовая фольга, марка СО толщ. 0.3- 0.5 мм
4. Серебро марки 999,9°, ГОСТ 4836-54
5. Золото марки 3,999,9°; ГОСТ 6835-56
6. Медь катодная марки М-1, ГОСТ 859-4
7. Муфельная печь
8. Вальцы д/прокатки листов.
9. Цементные капеля (400 шт. на I м-ц) (разового использования).
10. Колбы круглые на 100 мл, 500 мл, 1000 мл (10 шт.)
11. Тигли керамические №4 и №6
12. Вытяжной шкаф для муфеля.
13. Вытяжной шкаф для работы.
14. Двое аналитических весов типа СМД-1000
15. 1 технические аналитические весы для Pb и Au
16. Сейф
17. Индивидуальный ящик – галькас
18. Отопки фарфоровые (5 шт.)
19. Большая и маленькая пипетки
20. Стаканы хим. на 500 и 1000 мм.
21. Ножницы обыкновенные.
22. Щипцы длинные.
23. Тигельные щипцы для держания горячих колб.
24. 2 пинцета.
25. Плоскогубцы
26. Асбестовый лист.
27. Ерши для мытья посуды.
28. Совок, щетка.
29. Металлические коробки 15-20 шт.
30. Отбивалка литая из нержавеющей стали. d=15 см.
31. Молоток

32. Металлическая щетка для чистки корольков.
33. Противень из нерж. стали (10 x 20)
34. Дистиллятор.
35. Электроплитка закрытая.

### Приготовление растворов

Азотная кислота  $d=1,18$  ( $22^{\circ}\text{C}$ )

Приготовление путем разбавления исходной кислоты (конц.) в отношении 1:1 или 1:1,5;  $d=1,28$  ( $32^{\circ}\text{C}$ ). Приготовление путем разбавления исх. кислоты (конц.) водой в отношении 3:1 или 2,5:1.

В цилиндр, установленный под вытяжным шкафом наливают нужное количество воды, а затем добавляют кислоту (кислоту приливать тоненькой струйкой, помешивая). Плотность раствора измеряют ареометром.

Приготовленную кислоту хранить в стеклянной посуде, с притертой пробкой из темного стекла.

Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  не должна содержать соляной кислоты  $\text{HCl}$ , ионов  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ , должна быть свободна от окислов азота.

### Ход анализа.

2 навески золотого сплава по 0.25 г (с точностью до 0,00001 мг) в виде мелкой стружки помещают в свинцовый кулёк весом 6-6,5 г.

Сюда же помещают 0.35- 0,37 г  $\text{Ag}$  (999,9°).

Свинцовый кулёк аккуратно обжимают плоскогубцами и устанавливают в металлические коробочки (по 2 параллельных анализа в одну коробочку).

Муфель предварительно разогревают в течение 2-х часов до  $950-970^{\circ}\text{C}$  вместе с капелями.

Затем, строго по порядку, перекладывают кульки из коробочек в капели при помощи длинных щипцов.

Дверцу муфеля периодически открывают для притока кислорода.

(Вытяжной шкаф должен быть всегда включен для улавливания паров свинца).

Процесс нахождения золота в свинцовых культах с  $\text{Hg}$  называется купелированием. ( №15-20 мин.)

В конце купелирования наблюдается появление радужной окраски королька. Затем, через несколько секунд корольки вспыхивают сильным блеском - бликует, затем гаснет и затвердевает. На этом купелирование заканчивается.

Капель вынимают из муфельной печи и охлаждают на асбестовом листе около муфеля.

Корольки сплава  $\text{Au}+\text{Ag}$  снимают с капли пинцетом, обжимают плоскогубцами, чтобы выкрошить частицы капелей, приставших к нижней части королька и очищают их щеткой.

Очищенные корольки отжигают в муфельной печи (для эластичности), затем расплющивают на оббивалке молотком и прокатывают в пластины толщиной 0,1 мм при помощи вальцов.

Для получения сходящихся результатов, необходимо, чтобы все пластины были одинаковой толщины.

Затем пластинки сплавов в виде углов кладут ребром на противень и отжигают в муфельной печи до порозовения (докрасна нельзя, т.к. пластинки могут пристать к противню).

Образовавшиеся корточки свертывают восьмеркой или спирально.

### Извлечение Ag из корточек

При помощи азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  - в два приема.

1. Сначала производят обработку корточек в азотной кислоте с  $d=1,18$

2. Затем в  $\text{HNO}_3$  с  $d=1,28$ .



Для этого корточки помещают в круглодонную колбу емк. 100 мм и заливают азотной кислотой  $d=1,18$  ( $22^\circ$ ), предварительно разогретой до  $t=60-70^\circ\text{C}$ .

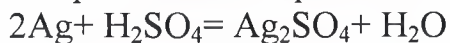
Колбы с корточками помещают в песочную баню (или на плитку) и греют в течение 25-30 минут (избегать бурного кипения)

Затем раствор, ставший бесцветным, сливают в склянку для сбора серебра, а корточки в колбе заливают 40-45 мл азотной кислоты  $d=1,28$  ( $82^\circ\text{C}$ ) нагретой до  $60-70^\circ\text{C}$  и снова ставят на песчаную баню на 15-20 минут.

После окончательного извлечения серебра из корточек, кислоту сливают, а корточки промывают 5-8 раз горячей дистиллированной водой (60-80 мл)

Избыток воды сливают, а корточки с остатками воды осторожно переносят в керамические тигли, лишнюю воду из тигля сливают - капельниками высасывают влагу.

2. При помощи серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$



В каждую колбу на 100 мл наливаем 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и греем на плитке ( $t=60-70^\circ\text{C}$ ), затем в горячую кислоту опускаем корточки и колбы помещаем в песчаную баню или на плитку.  $\tau=25$  мин.

Кислоту сливаем в отдельную термостойкую колбу.

После остывания промываем корточки от  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дистиллированной водой. 4-5 раз до прозрачной воды.

Из раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  высаживаем  $\text{NaCl}$  и полученный  $\text{AgCl}$  отправляем на переработку.

Корточки в тигле подсушивают на песчаной бане, затем тигли помещают в муфельную печь и прокаливают до  $700-750^\circ\text{C}$  (до покраснения тиглей).

После просушки и охлаждения корточки взвешивают и делают расчет для определения проба золота.

Одновременно при тех же условиях проводится анализ контрольного образца-чека.

Он представляет собой синтетический сплав и служит для определения угара золота при купелировании.

Угар, выраженный в пробах, складывается с полученной пробой анализируемого сплава.

Для создания одинаковых условий контрольные образцы-чеки при купелировании помечает между двумя анализируемыми образцами; а при разваривании в азотной кислоте помещают попарно параллельные образцы и чеки в одну колбу.

При этом корточки завертывают по разному, чтобы при взвешивании отличить анализируемый сплав от чека.

Состав чека на 533° золото: Au – 0.14575 г марки Зл 999,9° + Ag – 0.2175 г ср. 999,9° + Cu – 0,08250 г М-1+0.37 г серебра на чек.

### Расчеты пробы сплава 583° при навеске 0.25 г.

$$Au = a_1 \times 2 \times 1000 + a_2,$$

где  $a_1$  – суммарный вес парал. Корточек сплава, в г;

$a_2$  – угар чека в пробах.

#### Угар чека

$$a_2 = 583 \times 2 \times 1000,$$

где  $a_2$  – угар чека в пробах

$a_3$  – суммарный вес параллельных корточек чека в г.

Пример.

$0,14575 + 0,14570 = 0,29140$  – веса корточек анализируемого сплава.

Проба сплава без поправки на угар.

$$Au^\circ = 0,29140 \times 2 \times 1000 = 582,8$$

$0,14572 + 0,14570 = 0,29142$  – веса корточек чека.

Проба чека

$$Au^\circ = 0,29142 \times 2 \times 1000 = 582,84$$

Угар чека:  $a_2 = 583 - 582,84 = 0,16$

Проба анализируемого сплава с поправкой на угар:

$$Au^\circ = 582,8 + 0,16 = 582,96 \approx 583$$

Примечание: расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,6 (для 583°). Максимальное расхождение между полученным содержанием золота и заданным не должно превышать 2-3° в сторону уменьшения.

#### Для золота 999°

Чек:

0,25000 г Au марки Зл 999,9°

0,62 г Ag марки ср. 999,9°

К навеске образца золота приквартовывается 0,62 г Ag. Вес свинцовой фольги для купелирования 2-4 г.

#### Для белого золота 750°



Чек:

0,18750 г Au марки Зл 999,9°

0,5 г Ag марки ср. 999,9°

0,15 г Cu марки М-1

0,6250 – промежуточной лигатуры.

К навеске образца золота приквартовывается 0,5 г Ag и 0,04 г Cu.

Вес свинцовой фольги для купелирования составляет 10 г.

Для желтого золота 750°

Чек:

0,18750 г Au марки Зл 999,9°

0,5 г Ag марки ср. 999,9°

К навеске образца золота приквартовывается 0,5 г Ag. Вес свинцовой фольги 6,5 г. Серебро приквартовывается из соотношения Au:Ag=1:2,5

Литература:

ГОСТ 7980-56

Справочник пробирера

Барышников «Приобретение и анализ благородных металлов», сент. 1972 г.

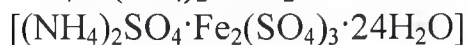
### Методика определения Ag в серебряно-медных

#### сплавах методом Фольгарде

Метод основан на образовании нерастворимого осадка AgCNS



Конец реакции (эквивалентности) устанавливается по изменению цвета титруемого раствора в присутствии индикатора – железоаммонийных квасов:



Ничтожный убыток  $\text{NH}_4\text{CNS}$  окрашивает раствор в розовый цвет, вследствие образования  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Титрованию не мешает Ag, Sb, Pb, Bi, Cd, Fe, Mn, Zn, Co, Ni.

#### Сущность метода

Навеску сплава растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1:1).

Содержание Ag определяют титрованием роданидом аммония.

#### Реактивы, растворы, оборудование

1. Ag – марка 999,9°, ГОСТ 6836-34
2.  $\text{HNO}_3$  – х.ч., ГОСТ 4661-67
3. Вода дистиллированная ГОСТ 6709-67
4.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  0,05N
5. Железо-аммон. квасцы-насыщ. 40% р-р.
6. Колбы конические или круглые на 100 мл.
7. Бюретки на 50 мл (автом.)

## 8. Cu – М1, ГОСТ 859-4

Приготовление раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 0,05N

Навеску соли 3,806 г помещают в мерную колбу на 100 мл и заливают дистиллированной водой до метки.

Перед установкой титра раствор должен постоять не менее суток.

Приготовление квасцов.

Готовим насыщенный на холоду раствор соли  $\approx 40\% + \text{HNO}_3$  – 5 мл на 0,5 л р-ра квасцов до исчезновения бурой окраски.

Для более быстрого растворения квасцов их предварительно размельчают в порошок.

### Установка титра $\text{NH}_4\text{CNS}$

Для различных проб серебра: 875, 916, 720, 650 – титр устанавливается отдельно.

Для этого берутся контрольные пробы-чеки, составленные из Ag 999,9° и меди.

Вес корточек 0,25000 г.

Пример. Серебро 875° 1 г сплава 0,875 Ag+0,125 г Cu

0,25 г сплава = 0,21875 г Ag + 0,03125 г Cu

Следовательно, чек:  $\text{Ag} = 0,21875 + \text{Cu}(0,03125) = 0,25000$  г.

650° 1 г сплава = 0,650 г Ag+0,350 г Cu

0,25 г сплава = 0,16250 Ag+0,08750 Cu

Навеску чека помещают в колбу на 100 мл и растворяют при нагревании в 20-30 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1)

По окончании реакции раствор осторожно кипятят для удаления окислов азота.

Охлажденный раствор разбавляют до первоначального объема, прибавляют 1-2 мл насыщенного раствора квасцов и титруют роданистым аммонием до появления устойчивого розового окрашивания, не исчезающего при сильном перемешивании.

Прикапывать раствор не очень быстро, сильно перемешивать.

Титр  $\text{NH}_4\text{CNS}$  по Ag

$$T = \frac{A}{V},$$

где A – навеска Ag, V – об.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  для титров.

Ход анализа

Навеску серебряного сплава 0,25 г помещают в коническую колбу (100 мл) и растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1:1) не содержащей ионов Cl.

Кипятят при умеренном нагревании для удаления окислов азота.

Охлажденный раствор разбавляют водой до первоначального объема и титруют роданидом аммония и выводят среднее значение из двух параллельных.

Расчет пробы

$$\text{проба} = \frac{V \cdot T \cdot 100}{a},$$

где V – объем  $\text{NH}_4\text{CNS}$  пошедший на титрование,

a – навеска сплава в г,

T – титр  $\text{NH}_4\text{CNS}$  по Ag.

T.к. навеска всегда =0,25 г, для данного титра:

Допустимые пределы проб золота 581-584°

Норма угара; 0,12% на легир; 0,7 на плавку.

1 вытяжка.

Муфельная печь, тигельные щипцы длинные, тигельные щипцы короткие, асбестовый лист.

Рядом на столике: оббивалка, большой пенёк+литая (d=15 см), молоток, металлическая щетка.

2 вытяжка

Эл.плитка, конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , термостойкая колба на 1000 мл для слива  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , короткие тигельные щипцы.

Мойка

Короткие тигельные щипцы, ножницы, стаканы на 1000 мл для слива отходов при промывке водой.

### Пробирование муфельным способом

В.И. Марченков "Ювелирное дело"

Муфельный способ определения драгоценных металлов в сплавах основан на химической пассивности их к кислороду. Он заключается в сплавке испытуемого сплава с металлическим свинцом. Полученный свинцовый сплав – веркблей – обрабатывается посредством купелирования.

Купелирование- окислительный процесс отделения благородных металлов от неблагородных, который ведется в пористом огнеупорном сосуде - капели при высокой температуре. Капели изготавливаются из чистой костяной муки или из магнезита и цемента. Вследствие капиллярных сил окислы металлов всасываются пористой массой капели, а металлы остаются на ее поверхности.

Так как в окислы переводятся только неблагородные металлы, то на этом основано отделение их от благородных. Окислы свинца и лигатуры впитываются капелью, а золото, серебро и металлы платиновой группы остаются на поверхности капели в виде блестящего металлического королька.

Капели помещают в разогретую до 850 °С муфельную печь, а на раскаленных капелях размещают веркблей. Свинец плавится и покрывается тонкой пленкой. Конец купелирования характеризуется двумя явлениями: цветением королька и бликованием королька. Цветение заключается в том, что на поверхности королька появляются радужные круги. Это явление продолжается всего несколько секунд, затем корольки тускнеют и вдруг вспыхивают ярким блеском (бликование) вследствие испускания скрытой теплоты плавления. После этого корольки затвердевают, и процесс купелирования заканчивается.

После купелирования корольки, содержащий серебро и золото, разваривается в азотной кислоте, которая растворяет серебро, не воздействуя



на золото. Полученный осадок просушивают, прокаливают и взвешивают на пробирных весах. По весу сплавленного осадка определяют пробу данного сплава.

### Плавка

Шихта- все материалы, поступающие в плавку. Металлы- слитки, опилки.

Кусочки лома кладем в печь, нагреваем до 140°, весь мусор сгорает, остается чистый металл. Затем с выдерживанием пробы 583° загружаем в тигель и плавим. Температура нагрева 1200°, 1250° для зол. сплава; 1100-1150 - для Ag; 1920 – платина; 1980 – Au, Ag, Pt, Pd; 1700-1750 – Pd.

#### Двойной сплав – Au+Ag

Ag укладывается на дно, Au – сверху. Плавятся одновременно. Температура нагрева: до 30% Ag – 1200-1250°C; 70% Ag – 1180-1240°C; свыше 80% Ag – 1170-1230°C.

Au+Cu (в тигель загружается сначала золото – крупные куски, затем мелкие, мелочь плавят до жидкой фазы, затем добавляют чистую Cu (марки М-1 до 0,1%).

Температура плавки: до 2% Cu – 1190-1250°C; 8,4% Cu – 1180-1240°C.

Если получаем красный сплав – 1150-1230°C.

Колебание температуры допускается в пределах  $\pm 10$  ед., для золота -  $\pm 5$  ед.

#### Тройные сплавы.

##### Au+Ag+Cu

1-й слой Ag плавится, медь добавляется в сплав. 2-й слой Au. Температура нагрева: 958° - 1180-1240°C; 583° - 1080-1200°C; 500° - 1070-1160°C; 375° - 1120-1230°C.

##### Зеленое золото.

Расплав белого золота, загружают: 1) серебро, 2) золото, в расплав добавляется Cu; при температуре 1120°C вводим платину небольшими порциями. Окончательная температура – 1300°C. Перед вводом Р металл необходимо перемешать угольной палочкой.

Au+Ni+Cu – сплав белого золота.

После расплава в жидкий металл добавляется Cu и Ni при температуре на 150-250°C выше плавильной.

##### Au+Pd+Pt.

Сначала плавим золото, Pd добавляется для улучшения прочных свойств Pt.

При температуре 1060-1200°C начинаем малыми порциями вводить Pt, затем повышаем температуру до 1620-1680°C, и вводим Pd малыми порциями.

##### Ag+Cu – сплавы.

Сначала плавим Au, затем добавляем Cu.

Температура плавления: 916, 875° - 1090-1140°C; 800,750 – 1080-1130°C.

##### Изготовление припоев.

Золотые припои.

Au+Ag+Cu+Zn

На дно тигля Ag, сверху Au, плавится до распл., добавляется Cu.

Для приготовления всех припоев, кроме содержащих Zn, в расплав вводят раскислитель.

Zn хорошо реагирует с O<sub>2</sub> и выводит его из расплава, получается чистый металл. Zn вводят подогретым до 150°C и вводят его в последнюю очередь.

585° – 940-1000°C; 500° - 890-950°C; 375° - 930-990°C.

Припой с содержанием Cd.

Au+Ag+Cu+Cd

Приготовление то же, что и с Zn: Cd вводят за несколько минут до разливки.

750° - 920-980°C; 583°: 10,2% Cd – 910-970°C; 11,5% Cd – 880-940°C; 8,4% Cd – 920-980°C; 500° - 880-940°C.

Au+Ag+Zn+Cd – припой.

Раскислять не нужно, поскольку присутствует.

Загружаем золото, серебро и медь, затем перемешиваем графитовой палочкой, за 1-3 мин. До разлива вводим Zn, потом Cd.

Температура плавления.

750°: 6,9% Cd, 1,5% Zn – 960-1020°C; 5% Cd, 0,8% Zn – 980-1040°C;

583°: 10% Cd, 2,5% Zn – 860-920°; 2,5% Cd, 1,7% Zn – 970-1030°C;

500° - 900-960 °C.

Специальный припой

Au+Ag+Pd+Cu+Zn – припой.

Бура – натриевая соль тетраборной кислоты (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)

P=1,7-1,8

При температуре 450°C бура теряет кристаллизационную воду, при температуре 741°C плавится, образуя прозрачную стекловидную массу. Расплавленная бура обладает свойством растворять окислы металлов.

Применяется как самостоятельный флюс или как основа флюсов при всех ювелирных пайках, используется и для приготовления черни.

Защитные покровы и раскислители.

Для покровов используется древесный уголь, бура, борная кислота, хлористые соединения Ca, Na, Ba (добавляются в расплав),

Раскислители восстанавливают окислы до металлов, в то же время повышают жидкотекучесть и качество слитков.

В качестве раскислителей используется: Zn, фосфоритная медь, марганцевоокислый калий (KMnO<sub>4</sub>)

Березовый уголь- лучший покров. Прокаливают до температуры вспышки (350-400°C), до вишневого цвета без доступа воздуха, для удаления воды. Хранят в сушильных шкафах при температуре на 20- 50°C выше окружающей среды.

При плавке с селитрой шихту греют до температуры отливки.

При плавке с селитрой можно повышать пробу до 10 ед.

Хлористые соединения - действие подобное остальным флюсам, применяется до температуры 1300°C. Его вводят из расчета от 0.05% до 0.1% от веса шихты.

Фосфоритная медь - не > 0.05% от веса шихты, т.к. избыток фосфора вызывает краснотомкость.

Перед плавкой тигель нужно подогреть до 1000°C и осмотреть (могут быть трещины). Рабочую поверхность обсыпать бурой, шихту загружают, перемешивая с флюсом.

Изложницы нагревают до температуры 100°C, смазываются и устанавливаются для отливки.

Слитка Au+Ag+Cu с 50% Cu - хрупкие.

Изложницы – чугунные, стальные, медные. Лучше из серого чугуна с малым содержанием S и P.

Смазки – веретенное масло, подсолнечное. Применяется пчелиный воск; перед использованием масло кипятят при температуре 110-120°C в водяной бане для избавления от воды.

Лучшая смазка – пчелиный воск. Водная эмульсия мела используется для Au, P, P.

Наносят эмульсию при температуре ингуса 150- 200°C после чего сушат. Просушенный ингус прокалить, при температуре 550°C, вытащить, осмотреть и остудить, при температуре 200°C производим отливку.

Выделение Ag.

Подготовка металла

1. Извлекают крупные частицы посторонних неметаллических материалов. Удаляют магнитом частицы железа.
2. Удаляют горючие примеси: дерево» бумагу» жиры, воск и т.п. их отделяют слабым прокаливанием имеющихся отходов драгоценных Me
3. Растворяют посторонние не драгоценные Me: олово, свинец, цинк, алюминий и др. в конц. HCl. При этом особое внимание следует обратить на удаление олова, если оно не растворится в виде хлорида, то в дальнейшем выпадет в HNO<sub>3</sub> как хлопьевидный осадок оловянной кислоты.

Процесс растворения заканчивается, когда прекращается выделение пузырьков

4. Раствор сливают. Осадок металла промывают и просушивают.
5. Весь металл сплавляют.
6. Расплавленный металл гранулируют, выливая в воду, если получено его большое количество. При небольшой массе металл остужают и прокатывают как можно тоньше, затем его режут на полоски и сворачивают в маленькие рулончики, удобные для последующей обработки кислотой.

Растворение в азотной кислоте.

1. Подготовленный Me опускают в сосуд, который на 1/3 заполнен слегка разбавленной азотной кислотой. Не драгоценные металлы и Ag, растворяясь, превращаются в нитраты.

2. Раствор, содержащий нитраты, сливают, остаток обрабатывают еще раз свежей подогретой  $\text{HNO}_3$ . Если больше не наблюдается выделение краснокоричневых паров окиси азота, то растворение закончено.

3. Полученную жидкость сливают с ранее отделенным раствором.

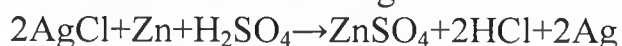
Восстановление  $\text{Ag}$  из раствора осуществляют в следующем порядке:

1. Раствор, содержащий нитраты, смешивают с  $\text{Cl}$  до тех пор, пока не выпадет осадок хлорида серебра.

2. Творожистый белый осадок оставляют на отстой. Затем перемешивая эту массу, сбивают ее вместе. Раствор, содержащий  $\text{Cu}$ , сливают.

3. Осадок промывают до тех пор, пока промывочная вода, при проверке лакмусовой бумажкой не будет показывать кислой реакции.

4. Добавляют к осадку разбавленную серную кислоту и цинк до насыщения для того, чтобы выпал полностью метал.  $\text{Ag}$ .



5. Осадок, содержащий  $\text{Ag}$ , сплавляют.

#### Реактивы.

Кислотные приборные реактивы, применяемые для определения пробы золота:

№	Проба золота	Количество		
		$\text{HNO}_3$ , $\rho=1,4$	$\text{HCl}$ , $\rho=1,19$	Дистиллированная вода
1.	375	59,5	-	40,5
2.	500	100,0	-	-
3.	750	59,3	1,1	39,6
4.	833	68,7	1,3	30,3
5.	900	78,7	1,3	20,0
6.	958	69,2	2,0	28,8

#### Реактивы на основе солей.

Реактив «Хлорное золото»

Состав  $\text{AuCl}_3$  – 23 г, дистиллированная вода – 1000 мл.

#### Приготовление реактива.

Металлическое золото 999,9 пробы в мелких кусочках или тонкоразвальцованном виде растворяют в смеси

4 г  $\text{HCl}$  + 1 г  $\text{HNO}_3$

$\rho=1,19$   $\rho=1,38-1,40$

Растворение производят при слабом нагревании раствора до получения темно-желтой массы хлорного золота. После полного растворения золота раствор выпаривают до начала кристаллизации осадка. Затем осадок растворяют в дистиллированной воде в указанном соотношении.

Реактив "Хлорное золото" применяется для пробирования золотых изделий  $583^\circ$ , для предварительного пробирования изделий сомнительного содержания и для приближенного определения пробы изделий по цвету и интенсивности пятна ниже  $583^\circ$ .

Реактив «Азотнокислое серебро»

Составы:



1.  $\text{AgNO}_3$  – 0,45 г, дистиллированная вода 100 мл – для пробирования  $750^\circ$
2.  $\text{AgNO}_3$  – 0,5 г, дистиллированная вода 100 мл -  $800^\circ \text{Ag}$
3.  $\text{AgNO}_3$  – 0,7 г, дистиллированная вода 100 мл -  $875^\circ \text{Ag}$
4.  $\text{AgNO}_3$  – 0,75 г, дистиллированная вода 100 мл -  $916^\circ \text{Ag}$

Чтобы усилить действие раствора в них добавляют по капле  $\text{HNO}_3$

### Приготовление реактива

10 г. тонко развальцованного и мелко нарезанного серебра  $999,9^\circ$  растворяют в 1,5 мл химически чистой азотной кислоты ( $P=1,25$ ), Растворение происходит при слабом подогревании и в закрытом сосуде. В процессе растворения выкристаллизовывается азотнокислое серебро, которому дают остыть до комнатной температуры и растворяют в дистиллированной воде. Затем раствор фильтруют и выпаривают при температуре  $100^\circ\text{C}$  до образования густой кристаллической массы.

Дальнейшее выпаривание идет при постоянном помешивании до сыпучего состояния осадка. Для использования в качестве реактива, осадок растворяют в указанных пропорциях.

### Расчет шихты для получения нужной пробы

Во избежание излишних потерь драгоценных металлов при плавке и долегировании комиссия определяет компоненты и производит расчет шихты, необходимой для получения слитка заданной пробы.

#### Правило I

Для того, чтобы узнать, сколько граммов сплава более высокой пробы необходимо прибавить к сплаву более низкой пробы для получения сплава средней пробы, необходимо вес сплава более низкой пробы умножить на разницу между пробой, которую требуется получить и низкой пробой и полученное произведение разделить на разницу между высшей пробой сплава и желаемой к получению средней пробы сплава.

Пример 1. Требуется получить сплав желаемой средней пробы путем добавления сплава более высокой пробы к сплаву более низкой пробы.

Дано, 52 г.-  $375^\circ$ . Сколько нужно прибавить золота  $750^\circ$ , чтобы получить  $583^\circ$ .

#### Условные обозначения.

А - вес сплава более высокой пробы;

Б - вес сплава средней пробы;

В - вес сплава более низкой пробы;

Г - более высокая проба сплава;

Д- средняя проба сплава;

Е- более низкая проба сплава

$$A = \frac{B(D-E)}{\Gamma-D} \quad (1)$$

$$A = \frac{52(583-375)}{750-583} = 64,77 \text{ г } 750^\circ$$

## Правило 2

Для того, чтобы узнать, сколько граммов сплава более низкой пробы необходимо прибавить к сплаву более высокой пробы для получения сплава средней пробы, необходимо вес сплава более высокой пробы умножить на разницу между высшей пробой сплава и пробой, которую требуется получить, произведение разделить на разницу между средней и низшей пробами сплава.

$$B = \frac{A(\Gamma - Д)}{Д - E} \quad (2)$$

## Правило 3

Для того, чтобы узнать, сколько граммов сплава высшей и низшей проб нужно взять для получения сплава средней пробы, необходимо:

1. Вес сплава средней пробы умножить на разницу между средней и низшей пробами, а полученное произведение разделить на разницу между высшей и низшей пробами; частное укажет, сколько нужно взять граммов сплава высшей пробы;

2. Вычитая из веса сплава средней пробы вес сплава высшей пробы, получим число, указывающее, сколько нужно взять граммов сплава низшей пробы.

$$A = \frac{B(Д - E)}{\Gamma - E} \quad (3)$$

$$B = B - A \quad (4)$$

Из нескольких сплавов разных проб требуется приготовить один сплав, определить его пробу и рассчитать, сколько нужно золота высшей пробы или лигатуры, чтобы получить желаемую пробу – 583°.

Имеется: 16,8 г золота 375°; 18,2 г золота 500°; 51,0 г золота 583°; 9,2 г золота 750°; 13,4 г золота 958°.

1. Какой пробы получится золото, если эти сплавы сплавить вместе?

Определяем содержание чистого золота (для удобства при расчете проба принимается условно 1000) в каждом из сплавов.

В 16,8 г золота 375° содержится  $\frac{16,8 \cdot 375}{1000} = 6,3$  г.

В 18,2 г золота 500° содержится  $\frac{18,2 \cdot 500}{1000} = 9,1$  г.

В 51,0 г золота 583° содержится  $\frac{51,0 \cdot 583}{1000} = 29,73$  г.

В 9,2 г золота 750° содержится  $\frac{9,2 \cdot 750}{1000} = 6,9$  г.

В 13,4 г золота 958° содержится  $\frac{13,4 \cdot 958}{1000} = 12,84$  г.

Всего: 108,6 г. Чистого золота: 64,87 г.

Проба «К» полученного сплава:

$$K = \frac{64,87 \cdot 1000}{108,6} = 597^\circ$$

2. Сколько нужно добавить лигатуры (меди), чтобы получить сплав 583 пробы?

Пользуясь формулой (2) и числовыми значениями имеем:

A – 108,6 г

B – неизвестно

B – неизвестно

Г – 597

Д – 583

E – 0 (медь имеет 0 пробу)

$$B = \frac{108,6 * (597 - 583)}{583 - 0} = 2,61\text{г}$$

Общий вес шихты до сплава составит:

$$B=108,6+2,61=111, 21 \text{ г}$$

Проверим пробу «К» данного сплава:

$$K = \frac{64,87 * 1000}{111,21} = 583^\circ$$

Для того, чтобы определить вес металла в пересчете на заданную пробу, необходимо имеющуюся пробу разделить на заданную пробу и умножить на фактический вес металла в имеющейся пробе.

И.Ф. Фарышников «Пробоотбирание и анализ благородных металлов»

Микроаналитические весы

Ленинградский завод Госметр.

Весы лабораторные микроаналитические

ВЛМ – 1 г, СМД – 1000

Расхождение не более 0,5 г между параллельными навесками  $\pm 5$  проб.

Масленицкий, Чугаев «Металлургия благородных металлов»

Пышминский «Медэлектrolитный завод»

Pb – является окислителем, сам окисляясь до PbO<sub>2</sub> – окисляет другие металлы.

Оптимальные условия данного процесса – 900-950°C, Ag: Au=2,5-2,2:1

Растворение в HNO<sub>3</sub> 1:1

В крепкой азотной кислоте: 2:1.

Предварительный подогрев раствора азотной кислоты обеспечивает получение более компактной золотой корточка. Разравнивание производят при нагревании, но не следует доводить до кипения, т.к. это может привести к сильной дисперсации частичек золота. По окончании разравнивания корточку промывают, сушат и прокаливают до тех пор, пока металл не примет желтый цвет чистого золота. Прокаливание корта приводит к коагуляции частиц золота, освобождает корточку от частиц и налетов органических веществ. Кроме того, при прокаливании золото теряет свою пористость и делается плотнее, что позволяет достичь большей точности взвешивания корточка. (В пористом золоте задерживаются газы, присутствие которых, может исходить результат взвешивания)

Содержание Au в сплаве	Количество свинца	Проба, °	Ag, г
100-96	2,0	1000	0,625
95-91	3,0	900	0,560
90-86	3,5	800	0,500
85-81	4,0	750	0,465
80-76	5,0	700	0,430
75-61	6,0	600	0,375
60-56	6,5	500	0,320
55-51	7,0	400	0,250
50 и ниже	7,0		

Необходимо обращать особое внимание, чтобы азотная кислота, применяемая при разваривании золото-серебряного королька не содержала соляной кислоты и хлора и должна быть свободна от окислов азота во избежание частичного растворения золота и осаждения его на поверхности нерастворимого осадка хлористого серебра.

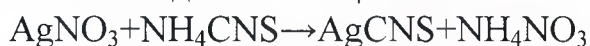
Поэтому азотную кислоту перед ее употреблением следует тщательно контролировать на содержание указанного.

В лаборатории необходимо работы с HCl HNO<sub>3</sub> проводить в разных комнатах, в разных вытяжных шкафах.

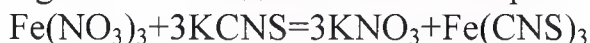
При купелировании сплава не содержащего примеси капель окрашивается в коричневато-желтый цвет,

Ag

На 20 л воды 77 г NH<sub>4</sub>CNS



AgCNS – выпадает в белый творожистый осадок



Присутствие металлов не мешает определению Ag.

Мешают: Hg, Pd – образуют нерастворимые роданистые соли с роданистыми щелочами.

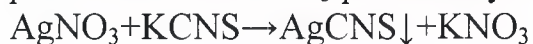
$$Ag = \frac{V * T}{a} 100$$

Для 916 - ±15

Для остальных - ±5

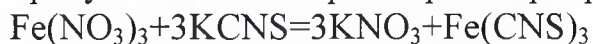
#### Способ Фольгарде

Основан на способности Ag образовывать нерастворимую в разбавленном HNO<sub>3</sub> роданистую соль AgCNS белый творожистый осадок.



Перед титрованием прибавляется раствор сернокислой окиси Fe или железоаммиачных квасцов.

В первую очередь идет реакция» при которой образуется наименее растворимое соединение. Пока в растворе имеется Ag, роданистая щелочь не будет реагировать с Fe<sup>III</sup>, а будет расходоваться на образование AgCNS. Лишь после осаждения всего Ag избыточная капля роданистой щелочи в присутствии Fe<sup>III</sup> окрасит раствор в розовый цвет.



Появление красной не исчезающей окраски раствора и служит признаком конца реакции.

Присутствие в растворе большинства Me вредит определению Ag. Исключение составляют Hg, Pd - они образуют нерастворимые роданистые соли с роданистыми щелочами и увеличивают расход KCNS.

Co, Ni, Cu - затрудняют различение конца реакции, но до содержания 60% Cu в анализ сплава титрование Ag возможно. Определению вредят азотистая кислота и Cl, они должны отсутствовать  
а - навеска сплава, г.



P – количество KCNS, см<sup>3</sup>

T – титр в мг серебра

$$Ag = \frac{PT}{1000a} 100$$

Реактивы

а) раствор железо- аммонийных квасцов (или сернокислой окиси железа).

Готовится насыщенный на холоду раствор квасцов FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>) (14 г соли в 100 см<sup>3</sup> воды) и прибавляется не содержащий Cl – азотной кислоты до исчезновения бурой окраски.

Б) раствор роданистой щелочи 0,2 г KCNS

0,2 г или 7,4 г NH<sub>4</sub>CNS разводят до 1 л. 1 см<sup>3</sup> того или другого раствора отвечает №10 мг Ag

Титр KCNS

0,250 г А помещают в колбу

У = 250 см<sup>3</sup> + 5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:2) и кипятят до удаления окислов азота, по охлаждении +100 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O и 2-3 см<sup>3</sup> раствора железных квасцов и титруют раствором роданистой щелочи до появления постоянного розового окрашивания. Если на 250 мг серебра пошло P см<sup>3</sup> KCNS, то

$$T_{KCNS} = \frac{250}{P} \text{ мг Ag/мл.}$$

Свинец применяется в виде металла и глета - это мет. в-ва при высоких температурах

В организм свинец проникает главным образом через органы дыхания и через кожу. В пылевидном состоянии свинец может проникать в пищеварительный тракт, особенно при приемке пищи загрязненными руками и курении.

Длительное соприкосновение с парами свинца при невыполнении правил и инструкций по технике безопасности может привести к появлению хронической болезни, переходящей в свинцовое отравление. Пред. ПДК свинца в воздухе по действующим санитарным нормам составляет 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Изготовление припоя

Золото 900° - рассчитывается лигатура для получения 583°

Количество лигатуры делится на 7 частей: 1 часть Cu, 2 части латуни, 4 части Ag 999,9°

### Качество капелей

Серебро в процессе купелирования теряется в основном в следствие всасывания в капель (свыше 90%) и около 10% за счет улетучивания. Величина потерь зависит от температуры муфеля, места, занимаемого его капелью в муфеле, (топографический фактор), состава сплава, состава и формы капелей.

Опыты показали, что наилучшим материал для изготовления капелей, обеспечивающий минимальные потери- это магнезитовый кирпич, а также магнезит в виде металлургического порошка крупностью- 0.15 мм.

A= 25

Б- 12-15

В- 13-20

Г- 8 мм

Московский медеэлектролитный завод. Магнезит-цемент

Крупность исх. матер. 0,147 мм

85% магнезит + 15% цемент

Московская инспекция пробирного надзора,

Цемент марки 600

на 2 кг цемента - 120 мл воды

### Способ приготовления по Бронникову

Магнезитовый кирпич измельчают до 0,15- 0,07мм, К подготовленному материалу добавляют 5% раствора хлористого Mg с плотностью 1,28 г/см<sup>3</sup> и 7% воды от массы магнезита. Поскольку подготовленная масса схватывается уже через 25-30мин, ее готовят порциями по 1-3 кг. Капли сушат в течение 3-х суток, при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 80°С в течение полутора суток.

Цементные капли обладают наибольшей поглотительной способностью в отношении серебра

Главная причина высоких потерь золота и серебра на цементных каплях - их высокая пористость, обусловленная физико-химическими особенностями поведения цемента в условиях высоких температур и повышенная ( по сравнению с магнезитом) способность к смачиванию свинцом и его сплавами с золотом и серебром.

Поверхность капель служит минеральной перегородкой, проницаемой для неблагородных металлов и непроницаемой для благородных

Перед рабочими каплями обязательно ставится заградительный ряд из свободных капель.

В муфельную печь необходимо положить асбестовый лист для электро- и теплоизоляции.

Необходима асбестовая рукавица, длинные щипцы, шабер для нарезания стружки.

Шамотные чашечки. Корольки и корточки можно отжигать на асбесте, предварительно разогретом.