

# Wyciąg z Dziennika Normalizacji i Miar nr.9

Warszawa dnia 5 marca 1974 r.

## Instrukcja o oznaczaniu zawartości metali szlachetnych w wyrobach i stopach

### **Badanie metodą przybliżoną na kamieniu probierczym**

§ 1. Metoda przybliżona oznaczania zawartości metali szlachetnych w stopach i wyrobach polega na porównaniu intensywności reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem działania cieczy probierczych na narysach wykonanych na kamieniu probierczym badanym przedmiotem oraz iglicą wzorcową o odpowiedniej barwie.

### **Zakres oznaczania**

§ 2. Metodą przybliżoną można badać:

- 1) stopy złota w próbach od 0,250 do 0,986
- 2) stopy platyny o próbach od 0,600 do 1,000
- 3) stopy palladu w próbach od 0,400 do 0,850
- 4) stopy srebra o próbach od 0,600 do 0,940

### **Określenia**

§ 3.1. Kamień probierczy jest to oszlifowany łupek krzemionkowy (lidy) w kształcie prostopadłościanu o charakterystycznym czarnym zabarwieniu, pochodzącym od rozproszonego w nim bezpostaciowego węgla. Kamień ten ma zbitą, drobnokrystaliczną strukturę, jest odporny na działanie kwasów mineralnych i powinien mieć taką twardość, żeby nie rysowały go stopy metali szlachetnych.

Obok kamieni naturalnych (lidytowych) można również stosować kamienie syntetyczne.

2. Ciecze probiercze są to mieszaniny kwasów mineralnych, kwasów i soli lub ich wodne roztwory.

3. Iglice probiercze są to końcówki ze stopów platyny, palladu, złota lub srebra określonej próby, w rozmaitych kombinacjach między sobą i z innymi metalami, przylutowane do metalowego trzonka, na którym jest wybity numer iglicy, zawartość metali szlachetnych i poszczególnych składników stopu.

## **Technika wykonania oznaczenia**

### **Czynności przygotowawcze**

#### Przygotowanie badanego przedmiotu

§ 4. Badany przedmiot należy w miejscach, którymi wykonuje się narysy, oczyścić z warstwy pozłoty, tlenków, lakieru lub emalii przez zeszkrobanie ewentualnie opiłowanie. Unikać należy nacierania, miejscami zawierającymi lutowie.

#### Przygotowanie kamienia probierczego

§ 5. Powierzchnia kamienia powinna być czysta. Oczyszczenia powierzchni ze starych narysów dokonuje się przez przetarcie jej proszkiem węgla drzewnego lub pumeksem, zmycie wodą, wysuszenie i natłuszczenie odpowiednim olejem. Nadmiar oleju usuwa się Inianą szmatką, a resztki włókien zdejmuje się skórką zamszową lub dłonią.

### **Wykonanie narysów**

§ 6. Na oczyszczoną powierzchnię kamienia probierczego nanosi się badanym wyrobem lub stopem jednorodny gęsty narys. Narys powinien składać się z zespołu pojedynczych rys, nakładanych na kamień jedna obok drugiej, w tak małych odległościach, żeby całość tworzyła jednolite metaliczne pasmo długości około 20 mm i szerokości około 5 mm . Pojedyncze rysy należy nanosić wzdłuż dłuższego boku prostokąta i przy możliwie jednakowym nacisku. Unikać należy nakładania się rys, gdyż powoduje to polerowanie naniesionej warstwy metalicznej, co utrudnia działania cieczy probierczej, a tym samym daje pozorne podwyższenie próby. Z obu

stron równoległe do narysu badanego przedmiotu nanosi się narys porównawczą iglicą probierczą, odpowiadającą próbą i barwą badanemu przedmiotowi.

### **Trawienie narysów**

§ 7. Na narysy wykonane badanym stopem i porównawczą iglicą wprowadza się szklaną bagietką (przedłużenie korka zamykającego flakon) kroplę odpowiedniej cieczy probierczej. Kroplą tą przekreśla się jednym pociągnięciem w poprzek wszystkie trzy narysy w taki sposób, żeby utworzyła ona równomierne pasemko cieczy o szerokości około 3-5 mm. Działanie cieczy na narys obserwuje się uważnie przez 10-20 s. Następnie ostrożnie usuwa się ciecz z narysów miękką bibułą filtracyjną, przykładaną i zdejmowaną w kierunku prostopadłym, żeby nie uszkodzić narysów w miejscach działania cieczy i porównuje się otrzymane ślady.

### **Określenie próby badanego stopu**

§ 8. Na podstawie stopnia intensywności wytrawienia, zabarwienia lub osadu występującego na narysie badanego stopu i iglicy porównawczej określa się próbę stopu. Jeśli ślady są jednakowe, badany stop jest tej samej próby co iglica porównawcza. Jeżeli ślad na narysie badanego stopu jest ciemniejszy (osad intensywniejszy) niż na narysie iglicy porównawczej, badany stop jest niższej próby niż iglica. Jeżeli ślad na narysie stopu jest jaśniejszy (mniej osadu) niż na narysie iglicy, badany stop jest wyższej próby niż iglica. W przypadku palladu jest odwrotnie.

### **Dokładność oznaczenia**

§ 9. Dokładność oznaczenia zawartości metali szlachetnych metoda przybliżoną na kamieniu probierczym zależy od:

- 1) próby i składu badanego stopu,
- 2) rodzaju dokonanego narysu,
- 3) możliwości dobrania odpowiedniej iglicy,
- 4) rodzaju kamienia probierczego,

- 5) składu cieczy probierczej,
- 6) temperatury otoczenia i cieczy probierczej,
- 7) czasu działania cieczy probierczej,
- 8) oświetlenia stanowiska pracy,
- 9) zdolności i wprawy probierza.

## **Badanie stopów**

### **Stopy platyny**

§ 10.1. Stopy platyny najdogodniej jest badać na twardym korundowym kamieniu syntetycznym.

2. Jako ciecz probierczą, która działa na narysy badanego stopu i iglicy stosuje się ciecz jodową. Ciecz ta rozpuszcza całkowicie narysy wszystkich metali i stopów nie zawierających platyny, a podobnych do niej z wyglądu jak: białe złoto, stal nierdzewna, nikiel itp.

Na stopy platyny próby około 0,850 ciecz jodowa zaczyna działać po około 50 s. Przy stopach próby wyższej niż 0,930 rozpuszczanie platyny zaczyna się po około 15 min. W celu przyspieszenia reakcji przy wysokich stopach platyny stosuje się ogrzewanie kamienia probierczego do temperatury około 50 °C pod żarówką promiennika podczerwieni (1-2 min).

3. Jeżeli po usunięciu z narysów jodowej cieczy probierczej intensywność śladu na narysie badanego przedmiotu i iglicy porównawczej jest jednakowa, oznacza to, że stop zawiera tyle platyny, ile jest w iglicy. Im ślad na narysie jest intensywniejszy, tym zawartość platyny jest mniejsza.

### **Stopy złota**

Oznaczenie zawartości złota za pomocą chlorku złota

§ 11.1 Ciecze probiercze do oznaczenia zawartości złota są zestawione w tablicy.

Numer cieczy probierczej	Próba badanego stopu złota
1	0,200-0,400
2	0,400-0,500

3	0,500-0,600
4	0,600-0,700
5	0,700-0,800
6	0,800-0,900
7	0,900-0,986

4. Na narysach złota o próbach wymienionych w tablicy cieczy probiercze pozostawiają jasne brunatne ślady. Im działanie cieczy jest szybsze i silniejsze, tym próba badanego stopu jest niższa.

5. Chemiczne działanie cieczy probierczych na stopy próby do 0,500 polega na tym, że kwas azotowy tworzy ze srebrem i miedzią, zawartymi w stopie, rozpuszczalne azotyny, a czyste złoto pozostaje na narysie w postaci ciemnego bezpostaciowego osadu.

6. Stopy złota próby 0,583 dwu- i trójskładnikowego Au, Ag, Cu bada się za pomocą chlorku złota, który pozostawia na narysach stopów złota ciemno brunatne ślady. Intensywność śladów wzrasta z obniżeniem próby złota. Na intensywność zabarwienia śladu ma również znaczny wpływ skład ligatury; ze wzrostem zawartości miedzi w ligaturze intensywność zabarwienia wzrasta.

7. Chemiczne działanie chlorku złota na stopy złota polega na tym, że metale mniej szlachetne wypierają złoto z tego chlorku. Na narysie pod wpływem chlorku złota powstają chlorki metali ligatury, a złoto wytrąca się w postaci ciemno brunatnego osadu. Szybkość reakcji zależy od ilości metalu ligatury i jego położenia w szeregu napięciowym.

8. Chlorkiem złota można oznaczyć zawartość złota w stopach o próbach od 0,500 do 0,600. Na narysach złota próby poniżej 0,500 szybko tworzą się ciemne brunatne lub brudne zielone plamy. Na narysach złota próby powyżej 0,600 chlorek złota działa zbyt powoli.

9. Stopy złota powyżej próby 0,600 bada się przy użyciu cieczy probierczych zawierających rozcieńczony kwas azotowy z dodatkiem kwasu solnego.

10. W przypadku stopów złota powyżej próby 0,600 w związku z obecnością kwasu solnego w cieczy probierczej proces reakcji jest inny niż dla stopów próby około 0,500. Wydzielający się chlor powoduje częściowe lub całkowite rozpuszczenie złota

i powstanie rozpuszczalnego chlorku złota oraz wydzielanie się nierozpuszczalnego serowatego osadu chlorku srebra. Intensywność działania tych kwasów na stopy o wysokiej próbie zależy od stopnia stężenia jonów chlorkowych w cieczy i od ilości ligatury w stopie.

### **Stopy złota o nieznannej próbie**

§ 12. Wstępnego badania stopów o nieznannej próbie dokonuje się za pomocą chlorku złota. Porównując intensywność zabarwienia narysu badanym przedmiotem i iglicą próby 0,583 określa się, czy stop jest próby niższej czy wyższej od 0,583. W zależności od wyniku wstępnego badania dobiera się odpowiednią iglicę i ciecz probierczą, następnie wykonuje badanie.

### **Stop białego złota**

§ 13.1. Stopy białego złota są na ogół tylko o dwóch próbach: 0,583 i 0,750. Białą barwę stopu uzyskuje się przez dodanie do złota platyny lub palladu ewentualnie obydwu tych metali w różnych stosunkach. Obok tych stopów spotyka się wyroby ze stopów złota i niklu, cynku, miedzi i srebra.

2. Badania stopu białego o nieznanym składzie należy rozpocząć od zastosowania cieczy probierczej dla złota próby 0,375 i 0,500 (kwas azotowy). Narys białego stopu metali nieszlachetnych łatwo się rozpuszcza. Azotan srebra na takich stopach momentalnie tworzy czarny ślad. Wyjątek stanowią stopy żelaza o dużej zawartości niklu i chromu, na które wymienione ciecze działają powoli i w sposób nieokreślony. Narysy takiego stopu poddaje się dłuższemu działaniu cieczy na złoto próby 0,500, a następnie dodaje się kroplę rodanku amonu. Natychmiastowe pojawienie się ciemnoczerwonego zabarwienia świadczy o obecności znacznej ilości żelaza  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  w stopie.

3. Obecność srebra w stopie można stwierdzić za pomocą roztworu dwuchromianu potasu tworzącego na narysie stopu srebrnego malinowoczerwony osad dwuchromianu srebra  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Srebro w stopach białych można również wykryć działając na nie kroplą kwasu azotowego, na którą następnie działa się kroplą kwasu solnego. Tworzący się serowaty osad  $\text{AgCl}$  wskazuje na obecność srebra w stopie.

4. W celu odróżnienia białego złota od platyny działa się na narys stopu cieczą probierczą dla złota próby 0,750. Narys platyny na kamieniu probierczym nie ulega działaniu tej cieczy. Narys białego złota próby 0,583 szybko rozpuszcza się, a na narysie złota próby 0,750 powoli tworzy się jasnobrunatny osad. Stop białego złota próby 0,583 bada się na kamieniu probierczym, stosując chlorek złota i odpowiednie iglice. Pod wpływem tej cieczy tworzy się na narysie białego złota próby 0,583 charakterystyczna żółtozłocista plama. Białe złoto próby 0,750 bada się cieczą probierczą dla złota tej samej próby. Na narysie powstaje wówczas złocistobrunatny ślad.

### **Stopy palladu**

§ 14.1. Dla oznaczenia zawartości palladu metodą przybliżoną na kamieniu probierczym stosuje się „jodek potasu”. Do stopów o wysokiej próbie (powyżej 0,500) używa się do tej samej cieczy „jodku potasu”, którą stosuje się do badania stopów platyny. Do badania stopów palladowych o niższej próbie wygodniej jest stosować ciecz bardziej stężoną - woda królewska + 10% jodku potasu.

2. W czasie działania na narysy stopu palladowego „jodkiem potasu” tworzy się kompleksowy związek: kwas chloropalladowy, który z jonami potasu daje nierozpuszczalny chloropalladian potasu barwy pomarańczowoczerwonej. Im wyższa zawartość palladu w stopie tym intensywniejsza jest barwa miejsc trawionych.

3. Badanie wykonuje się przez naniesienie na kamień probierczy narysu przedmiotem badanym i iglicą probierczą. Narysy przekreśla się „jodkiem potasu” (szklaną bagietką) i obserwuje zmianę barwy podczas reakcji. Obserwacje należy przeprowadzić przed usunięciem nadmiaru cieczy probierczej.

4. Oznaczenie zawartości palladu w stopach srebropalladowych oraz w stopach białego złota (złoto-srebro-pallad 15%) dokonuje się bez podgrzewania.

Oznaczenie palladu w stopach platyny (zawartość palladu 5 + 20%) dokonuje się na gorąco, tzn. kamień z narysami podgrzewa się do temperatury 70-80 °C i na narysy nanosi się kroplę „jodku potasu”. Po wyschnięciu w miejscu działania cieczy pozostaje żółty ślad charakterystyczny dla chloroplatynianu potasu, który w przypadku obecności palladu przyjmuje pomarańczową otoczkę. Im więcej palladu w stopie, tym barwa pomarańczowa otoczki jest intensywniejsza.

## Stopy srebra

§ 15.1. Wyroby srebrne wykonane są na ogół ze stopów srebra i miedzi. W zależności od ilości miedzi zawartej w stopie, stop ten ma odpowiednią barwę. Im wyższa zawartość srebra, tym bielsza jest barwa stopu. Im niższa zawartość srebra i wyższa miedzi, tym bardziej żółty odcień ma stop srebra. Dlatego też przy badaniu stopów srebra należy zwrócić szczególną uwagę na dobór iglicy właściwej pod względem barwy. Oznaczenie próby srebra na podstawie porównania barwy narysu badanego stopu i iglicy jest możliwe jedynie w przypadku stopu dwuskładnikowego: srebro i miedź. Jeżeli stop srebra zawiera obok miedzi takie metale jak: cynk, kadm, glin i in., porównanie barwy narysów nie może być podstawą do określenia próby stopów srebra. Stopy te wykazują wyższą próbę niż mają w rzeczywistości. W związku z tym obok porównania barw narysów badania stopu i iglicy, w celu właściwego określenia próby srebra, należy poddać narysy działaniu cieczy probierczej chromowej i srebrowej.

2. Chromowa ciecz probiercza jest stosowana do jakościowego oznaczenia srebra w stopie. Powstający w czasie reakcji dwuchromian srebra nadaje narysowi charakterystyczną jasnoczerwoną barwę. Im wyższa próba srebra, tym barwa jest intensywniejsza.

3. Ciecz srebrową stosuje się do oznaczania zawartości srebra w stopie. Podczas działania cieczy srebrowej na narys stopu srebrowego następuje wytrącenie srebra metalicznego z cieczy probierczej przez miedź zawartą w badanym stopie. Im niższa jest próba badanego stopu, tym więcej wytrąca się srebra i intensywniejsza jest szara barwa osadu na narysie.

4. Ciecze probiercze chromowa i srebrowa są stosowane do badania stopów srebra próby powyżej 0,600.

5. Obecność srebra w stopach o niskich próbach może być jakościowo stwierdzona reakcją kropłową przez działanie kwasu azotowego i solnego na jedno miejsce. W wyniku reakcji powstaje serowaty osad chlorku srebra rozpuszczalny w amoniaku.