

F. ZASTAWNIAK

BADANIE STOPÓW PLATYNY JODOWĄ CIECZĄ PROBIERCZĄ

Исследование сплавов платины иодистым пробирным методом

Assaying of Platinum Alloys by Iodine Testing Method

Streszczenie. Została opracowana metoda badania stopów platyny na kamieniu probierczym przy pomocy tzw. „cieczy jodowej“, tzn. roztworu kwasu solnego, kwasu azotowego i jodku potasu. Wypróbowano wpływ domieszek palladu, złota, miedzi i niklu na dokładność oznaczeń. Podano sposób odróżniania stopów platyny od „metali białych“.

Zagadnienie oznaczania metodami probierczymi zawartości platyny w jej stopach, stosowanych w przemyśle złotniczym oraz w dentystyce, zajmuje od wielu lat chemików probierczy. Przyczyną tego zainteresowania jest z jednej strony fakt przerabiania coraz większych ilości platyny na wyroby zdobnicze powszechnego użytku — z drugiej zaś strony brak metody umożliwiającej rozpoznanie platyny i oznaczenie jej zawartości w stopie, z dokładnością do 1% błędu, w czasie możliwie najkrótszym a bez konieczności pobrania próbki do oznaczenia.

Metody probiercze, tj. sposoby badania na kamieniu probierczym, dla stopów złota zwłaszcza w granicach próby¹ 0,300—0,960 są dokładnie opracowane i powszechnie nawet przez laików stosowane, dając wyniki bardzo dobre, bo przy właściwym i dokładnym przeprowadzeniu badania procent błędu waha się w granicach od 0,02—0,10. Zastosowanie tego samego sposobu do badania stopów platyny napotykało dotychczas na znaczne trudności. Były one spowodowane brakiem odpowiedniej cieczy probierczej², zgrzyającej narzysy stopów platyny na kamieniu probierczym. Platyna — jak wiadomo — odznacza się dużą odpornością na działanie najsilniejszych kwasów a rozpuszcza się z trudnością w wodzie królewskiej na gorąco. Dodatek zaś irydu w stopie platyny w nieznacznej nawet ilości bo od 5—10% zmusza do frakcjonowanego rozpuszczania platyny, trwającego nawet cztery dni.

Pierwsze próby badania platyny na kamieniu probierczym opierały się na stosowaniu czystej wody królewskiej, złożonej z mieszaniny kwa-

¹ Przez próbę metalu szlachetnego rozumie się wyrażoną w tysięcznych częściach ilość czystego metalu szlachetnego, znajdującego się w jednostce masy stopu.

² Ciecze probiercze są to wszelkiego rodzaju odczynniki, najczęściej kwasy i mieszaniny kwasów, używane do badania metali szlachetnych na kamieniu probierczym.

sów solnego i azotowego w stosunku 1 : 1. Metoda ta opracowana w 1912 r. przez Ch. S a v o i e, dyrektora urzędu probierczego w Bern i znana pod nazwą szwajcarskiej metody badania platyny polega na tym, że wodę królewską ogrzewa się w parownicy porcelanowej do 100°C i wkłada do niej na 15 sekund kamień probierczy, na którym znajdują się narisy badanego stopu platyny oraz iglic probierczych o znanej zawartości platyny. Ze stopnia zgryzienia narysów przez wodę królewską wnioskuje się o zawartości platyny w badanym stopie. Metoda ta obok zalety stosunkowo szybkiego wykonania oznaczenia posiada wiele wad, z których najważniejszą jest konieczność stosowania wrzącej wody królewskiej, co wymaga przeprowadzenia badania w odpowiednio wyposażonym laboratorium. Również samo przeprowadzenie badania wymaga wiele zręczności i doświadczenia. Mimo swych wad i niezbyt dokładnych wyników szwajcarska metoda badania platyny była w powszechnym użyciu w laboratoriach probierczych przez prawie 20 lat.

Znacznym krokiem naprzód w badaniu stopów platyny na kamieniu probierczym była metoda podana przez K. H r a d e c k y' e g o¹. Przeprowadzenie oznaczenia próby platyny jest w tej metodzie zupełnie podobne do metody badania próby złota na kamieniu probierczym i polega na stosowaniu cieczy probierczej o składzie 9 cm³ stęż. HNO₃, 24 cm³ stęż. HCl, 3 cm³ H₂O i 9 g KNO₃. Badanie przeprowadzić można w dowolnym miejscu przy użyciu normalnych akcesoriów badania na kamieniu probierczym tj. iglic probierczych i kamienia probierczego.

Przeprowadzone przeze mnie w laboratorium krakowskiego urzędu probierczego oznaczenia próby platyny cieczą probierczą H r a d e c k y' e g o wykazały, że może ona mieć zastosowanie do oznaczenia próby platyny w jej stopach o zawartości nie przekraczającej 0,950 platyny, przy czym czas badania jest stosunkowo długi, gdyż dopiero kilkunastominutowe działanie cieczy na narisy uwidacznia różnicę w zawartości platyny między danym stopem a użytymi do badania iglicami probierczymi.

H r a d e c k y w swej książce, wyczerpująco opisującej badanie metali szlachetnych na kamieniu probierczym, zaleca również stosowanie cieczy probierczej, sporządzonej w następujący sposób: 2 g jodu zalewa się 10 cm³ alkoholu etylowego i po wytrząśnięciu dodaje się roztworu 6 g jodku potasu w 12 cm³ wody. Tak sporządzona ciecz probiercza już po krótkim działaniu daje ciemną plamę na narysach czystego palladu i stopów palladowo-złotych, podczas gdy zupełnie nie atakuje platyny i jej wysokopróbnych stopów. Ciecz ta może jednak prowadzić również do błędnych wyników, gdyż nie atakuje ona narysów stopów palladu z zawartością około 10% rodu oraz narysów niektórych nieszlachetnych metali jak: nikiel, chrom i glin oraz stopów o dużej zawartości tych metali.

Inny skład cieczy probierczej do badania stopów palladowo- i irydo- platynowych podają F. G o l d b e r g e r i O. K i e n b e r g e r². Opracowana przez nich metoda służy do badania platyny o próbie 0,900 do 0,980, w której składnikiem ubocznym w stopie był czysty pallad lub pallad i miedź. Polega ona na tworzeniu się soli metali alkalicznych kwasów chloroplatynowego i -palladowego. Sole potasowe obydwóch tych

¹ K. H r a d e c k y: Die Strichprobe der Edelmetalle, Wien 1930.

² *Mikrochemie* 10, 397 (1932).

kwasów są prawie nierozpuszczalne w mieszaninie stęż. kwasów azotowego i solnego. Na kamieniu probierczym chloroplatynian potasu daje barwę blado żółtą, a odpowiednia sól palladowa — zabarwienie czerwone. Podobnie zachowują się sole innych metali alkalicznych oraz amonu.

Goldberger i Kienberger przeprowadzają badanie w ten sposób, że po sporządzeniu narysów stopu platynowo-palladowego i iglic, wnoszą na nie mikropipetą podzieloną na $0,01\text{ cm}^3$ około $0,15\text{--}0,2\text{ cm}^3$ cieczy probierczej o składzie: 4 obj. stęż. HCl (c. w. 1,2), 1 obj. stęż. HNO_3 (c. w. 1,42) i 5 obj. nasyconego w 20° roztworu KCl. Następnie kamień probierczy umieszczają na łaźni powietrznej lub płytce azbestowej i ogrzewają do temperatury $60\text{--}100^\circ\text{C}$. W temperaturze tej utrzymuje się kamień aż do prawie całkowitego odparowania kwasów. W międzyczasie występuje brunatno-żółte zabarwienie związku palladu (chloropalladianu potasu), pozwalające na oznaczenie 0,005 palladu w stopie. Jeżeli zawartość palladu w stopie wynosi od $0,010\text{--}0,050$, wtedy okazuje się konieczne wykonanie badania również na narysach iglic probierczych o znanej zawartości palladu, a o zawartości palladu w stopie wnosi się ze stopnia zgryzienia narysów przez ciecz probierczą i z barwy osadu na narysach.

W podobny sposób wykonuje się badanie stopów platynowo-irydowych. Przy zawartości irydu 0,020 w stopie po dłuższym ogrzewaniu kamienia probierczego otrzymuje się na narysach wyraźne rdzawo-brunatne zabarwienie chloroirydianu potasu, zmieniające się w miarę zwiększania się zawartości irydu w stopie na ciemnobrunatne. W razie nieznacznej zawartości irydu osad na narysach wykazuje barwę woskowo-różową lub czerwono-różową.

Przy wyższej zawartości irydu w stopie np. 0,150, dla uzyskania wyraźnego skutku działania cieczy probierczej na narysach należy ją wnosić na kamień probierczy kilkakrotnie. Zawartość palladu w badanym stopie platynowo-irydowym może spowodować zatarcie czerwono-brunatnego zabarwienia, wskazującego na iryd; wtedy należy dla porównania użyć do badania odpowiedniej iglicy probierczej platyno-palladowo-irydowej lub też osad zbadać chemicznie. Wykorzystuje się przy tym różnicę w rozpuszczalności między solami irydu i palladu w roztworze amoniaku; chloroirydian amonowy jest znacznie trudniej rozpuszczalny w amoniaku niż odpowiednia sól palladu. Aby jednak tego rodzaju badanie chemiczne przeprowadzić należy w wymienionej wyżej cieczy probierczej KCl zastąpić salmiakiem lub NH_4NO_3 . Stężony roztwór amoniaku, nasycony salmiakiem rozpuszcza wtedy bardzo szybko sól palladową, pozostawiając nienaruszoną co najmniej przez 10 minut sól irydu.

Oprócz wymienionych metod badania próby platyny w jej stopach na kamieniu probierczym zasługują jeszcze na uwagę metody chromatograficzne. Na platynę, pallad, złoto i miedź E. Grünsteidl¹ używa jako odczynnika jodku potasu a N. A. Tananaeff i G. T. Michalczyzyn² wykorzystują do ilościowego oznaczenia platyny intensywnie pomarańczowe zabarwienie, jakie występuje, gdy ślad roztworu chlorku platynowego zetknie się z bibułą zwilżoną roztworem chlorku cynawego.

¹ *Mikrochemie* 12, 169 (1932).

² *Ztschrift f. an. Chem.* 94, 188 (1933).

Wszystkie wymienione metody oddają duże usługi w oznaczaniu próby platyny i platynowców w ich stopach, wymagają jednak dużego zasobu wiedzy o tych metalach oraz odpowiedniego wyposażenia laboratoryjnego, dlatego nie mogą być tak powszechnie stosowane, jak to ma miejsce z oznaczeniem próby stopów złota na kamieniu probierczym.

Oznaczenie próby platyny na kamieniu probierczym w Polsce

Zainteresowanie platyną i platynowcami w Polsce było dotychczas zadziwiająco małe. Wprawdzie zasługa odkrycia jednego z platynowców, a mianowicie rutenu — przypisywana powszechnie Clausowi należy się Jędrzejowi Śniadeckiemu, który odkrył go 35 lat wcześniej bo w r. 1808 i nazwał „westem“. Od tego jednak czasu nauka polska nie zanotowała żadnej poważniejszej pracy z dziedziny chemii i metalurgii platyny i platynowców mimo, że metale te odgrywają doniosłą rolę w technice, praktyce laboratoryjnej oraz w przemyśle zdobniczym. Przyczyny tego stanu rzeczy należy dopatrywać się w wysokiej cenie tych metali szlachetnych, w braku odpowiednio urządzonych rafinerii metali szlachetnych oraz w sprowadzaniu aparatury platynowej dla celów przemysłowych, laboratoryjnych a nawet stopów platyny i platynowców dla celów dentystycznych wyłącznie z zagranicy.

Stan ten uległ całkowitej zmianie w ostatnich ośmiu latach. Otrzymane z Rosji Radzieckiej platyna i platynowce pozwoliły zaopatrzyć laboratoria w niezbędny sprzęt, wytwarzany w Mennicy Państwowej. Wydany w r. 1947 Dekret o prawie probierczym objął obowiązkowym badaniem i cechowaniem w urzędach probierczych również wyroby platynowe. W ślad za tym urzędy probiercze musiały przystąpić do opracowania metody badania zawartości platyny w jej stopach, która by w sposób prosty, szybki i w granicach dopuszczalnego remedium¹ pozwalała określić próbę platyny.

Do końca 1951 r. stosowano do oznaczenia próby platyny różne metody badania na kamieniu probierczym, z których najczęściej używano sposobu Savoie. Oprócz tego stosowano cieczę probiercze: tak zwaną bromową o składzie: 15 cm³ HNO₃ c. w. 1,42, 15 cm³ HCl c. w. 1,19 1—2 g bromku potasu lub sodu oraz tak zwaną azotanową o składzie: 9 cm³ HNO₃ c. w. 1,42, 24 cm³ HCl c. w. 1,19, 3 cm³ H₂O i 9 g KNO₃. Przeprowadzone jeszcze w r. 1933 w laboratorium krakowskiego urzędu probierczego przez probierza A. Piwowarskiego liczne badania cieczą probierczą bromową wykazały, że ciecz ta z wszystkich dotychczas znanych najlepiej nadaje się do oznaczania próby platyny. Posiada jednak i ona swe wady, z których najważniejsza to wydzielanie się drażniących błonę śluzową par bromu, a dalej szybkie niszczenie przez cieczę kamienia probierczego oraz stosunkowo długi, bo dochodzący do kilku minut czas działania tej cieczy na narysy platyny. Również dokładność oznaczenia próby platyny zwłaszcza w jej stopach z palladem pozostawiała dużo do życzenia, gdyż wahała się w granicach od 1—3% błędu, a więc znacznie przekraczała dopuszczalne remedium.

¹ Remedium jest to ustawowo dopuszczalne odchylenie w próbie; w Polsce wynosi ono 0,010 dla platyny.

Jodowa ciecz probiercza

W swych badaniach nad opracowaniem metody oznaczania zawartości platyny w jej stopach, do sporządzenia cieczy probierczej użyłem jodku potasu. Pragnąłem bowiem wykorzystać barwną reakcję, jaką daje ten związek przede wszystkim z palladem, który to metal najczęściej służy do zafałszowania czyli obniżenia próby platyny w jej wyrobach.

Ustawodawstwo probiercze prawie wszystkich państw ustala próbę stopu platynowego na wyroby jubilerskie na 0,950 platyny i 0,050 miedzi, dodawanej dla zwiększenia twardości stopu platyny. Niezależnie jednak od tego dla nadania platynie odpowiedniej barwy, sprężystości lub twardości spotyka się w jej stopach najczęściej z platynowców iryd i pallad a rzadziej rod. Pozostałe platynowce ruten i osm znaleźć można w stopach platyny jubilerskiej tylko w niewielkiej ilości, gdyż powodują one obniżenie własności mechanicznych stopu platynowego, uniemożliwiając jego obróbkę. Cena spotykanych w stopach platyny irydu i rodu jest mniej więcej jednakowa a przewyższa dwukrotnie cenę platyny, natomiast pallad jest najtańszym z platynowców, gdyż jego cena nie przekracza ceny złota.

Znajdowana zawartość irydu i rodu w stopach platyny waha się w granicach od 0,030 do 0,050, a tylko w stopach specjalnych rzadko dochodzi do 0,150. Natomiast zawartość palladu spotykana w wyrobach z platyny złotniczej dochodzi niekiedy do 0,200.

Do sporządzenia cieczy probierczej używałem w swych badaniach wody królewskiej tj. mieszaniny kwasów solnego i azotowego w różnym stosunku i o różnym stężeniu, dodając sproszkowanego chem. czystego jodku potasu. Już pierwsze próby badania stopów platyny sporządzoną cieczą probierczą wskazywały, że może ona oddać duże usługi w odróżnieniu platyny od wszystkich stopów podobnych lub imitujących platynę, jak białe złoto czy używana w dentyście odporna na działanie kwasów stal nierdzewna.

Po licznych próbach ustaliłem jako najbardziej odpowiedni następujący skład tej cieczy probierczej, którą nazwałem jodową cieczą probierczą.

HCl ch.cz. c.w. 1,19	35 cm ³
HNO ₃ „ „ c.w. 1,42	15 „
KJ „ „	2,5 g

Jodową ciecz probierczą sporządzam w ten sposób, że do mieszaniny czystych chemicznie kwasów o ciężarze właściwym i w ilościach podanych powyżej dodaję stopniowo, małymi porcjami¹ sproszkowanego chem. czystego jodku potasu. Po całkowitym rozpuszczeniu się KJ i dokładnym wymieszaniu roztworu ciecz probiercza jest gotowa do użytku.

Jodową ciecz probierczą należy przechowywać w ciemnej brązowej flaszce z doszlifowanym korkiem szklanym oraz zaopatrzonej w doszlifowaną kape. Trwałość oraz pełna intensywność działania tej cieczy wynosi około 6 miesięcy.

¹ Z uwagi na gwałtowny przebieg reakcji.

Sposób przeprowadzenia oznaczenia próby platyny jodową cieczą probierczą

Sposób przeprowadzenia badania platyny na kamieniu probierczym jest zupełnie podobny do badania złota. Dla oznaczenia próby platyny potrzebne są prócz cieczy probierczej jeszcze kamień probierczy oraz iglice probiercze¹.

Do badania używałem syntetycznego korundowego kamienia probierczego. W przeciwieństwie bowiem do naturalnego kamienia probierczego tj. lidytu, korundowego kamienia nie rysują nawet najtwardsze stopy platyny czy stopy, naśladujące ten metal. Korundowy kamień probierczy jest też całkowicie odporny na działanie jodowej cieczy probierczej.

Potrzebny do badań komplet iglic probierczych platynowych sporządziłem z dwukrotnie rafinowanej czystej platyny, miedzi elektrolitycznej i ch. czystego palladu, otrzymanego z Państwowej Centrali Chemicznej. W skład kompletu iglic wchodzi 17 sztuk, począwszy od próby platyny 0,840 do 1000/1000. Każda iglica różni się od najbliższej w próbie o 0,010 platyny. W 13 iglicach jedynym składnikiem ubocznym obok platyny jest miedź, w 2 iglicach miedź i pallad wreszcie 2 iglice są czteroskładnikowe; oprócz platyny i miedzi wchodzi w ich skład jeszcze złoto i pallad. Niezależnie od iglic platynowych przeprowadzałem badania z iglicami białego złota palladowego i niklowego oraz różnymi stopami platyny technicznej i dentystycznej.

Przed przystąpieniem do oznaczania próby platyny na kamieniu probierczym — kamień należy odpowiednio przygotować. Przygotowanie kamienia polega na dokładnym odtłuszczeniu go przez wymycie ciepłą wodą i roztworem sody. Po oczyszczeniu kamienia osusza się go lnianą ściereczką i lekko naoliwia olejem migdałowym. Naoliwiony kamień probierczy łatwiej przyjmuje narys oraz dokładniej występują różnice w działaniu cieczy probierczej na narysy. Wprawdzie narysy, wykonane na kamieniu nieoliwionym, znacznie szybciej zaatakowane są przez jodową ciecz probierczą, lecz różnice w działaniu cieczy nie są tak wyraźne jak przy użyciu kamienia oliwionego. Na tak przygotowanym kamieniu probierczym kreśli się narys badanego stopu platyny. Kreską obok kreski sporządza się narys szerokości od 5—7 mm, a długości 2,5—3 cm. Zależnie od przewidywanej próby badanego stopu platyny obok jego narysu kreśli się narys iglicą o znanej zawartości platyny. Na narysy te wprowadza się jodową ciecz probierczą przy użyciu pręcika szklanego w ten sposób, by pasemko cieczy probierczej przecinało w poprzek sporządzone narysy i posiadało szerokość około 5 mm. Po wprowadzeniu cieczy obserwuje się jej działanie na narysy. W temperaturze pokojowej tj. około 20°C jodowa ciecz probiercza umożliwia natychmiastowe rozpoznanie i odróżnienie platyny od wszystkich stopów imitujących platynę, gdyż całkowicie zgryza ich narysy. Po około 30 sekundach jodowa ciecz probiercza zaczyna atakować stopy platyny o próbie około 0,850, — po jednej minucie — stopy platyny próby 0,900—0,920 a po 3 minutach zaczyna się wolne zgryzanie platyny o próbie wyższej. Skutek działania cieczy

¹ Iglice probiercze są to sztabki mosiężne w formie laseczki prostej, posiadające przylutowane płytki stopu metalu szlachetnego o ściśle określonej zawartości składników stopu. Na trzonie iglicy znajdują się wybite symbole chem. wchodzących w skład stopu metali oraz ich zawartość wyrażona w tysięcznych częściach.

probierczej jest widoczny już w czasie jej działania. Znacznie wyraźniej jednak występuje po usunięciu cieczy probierczej z kamienia co czyni się najlepiej dobrze ssącą bibułą, przy czym bibułę zbliża się do cieczy poza narysem, a po zebraniu większości cieczy osusza się narys całkowicie, kładąc ostrożnie bibułę na narysy tak aby ich nie uszkodzić. Po osuszeniu narysów skutek działania cieczy probierczej obserwuje się w świetle odbitym przez lekkie uchylenie kamienia probierczego od źródła światła.

Jeżeli jodowa ciecz probiercza jednakowo zaatakowała narys badanego stopu platyny i narys iglicy probierczej, co objawia się jednakowo zaciemnioną plamą w miejscu działania cieczy, wtedy zawartość platyny w badanym stopie jest identyczna z zawartością platyny w iglicy probierczej, i którą to zawartość odczytuje się z trzonka iglicy. Im zawartość platyny w badanym stopie jest niższa, tym wcześniej następuje zgryzanie narysu tego stopu na kamieniu probierczym, i tym bardziej skutek działania cieczy jest wyraźniejszy tj. plama występująca na narysie jest ciemniejsza. Dobranie platynowej iglicy probierczej, której narys będzie pod działaniem cieczy probierczej dawał taką samą plamę, jak narys badanego stopu platyny — daje ostateczny wynik badania.

Jak już wspomniałem, jodowa ciecz probiercza zgryza całkowicie wszystkie narysy na kamieniu probierczym metali i stopów metali, podobnych z wyglądu do platyny, a więc stali nierdzewnej, białego złota niklowego nawet najwyższej próby, niklu, alpaki itp.

Białe złoto palladowe zostaje również zgryzione, pozostawiając jednak na kamieniu w miejscu działania jodowej cieczy probierczej brunatno zabarwioną plamę.

Działanie jodowej cieczy probierczej na narysy stopów platyny o próbie powyżej 0,930 można znacznie przyspieszyć przez lekkie podgrzanie kamienia probierczego do temperatury nieprzekraczającej 45°C. Podgrzanie takie jest konieczne przy oznaczaniu próby platyny w jej stopach, przekraczającej 0,950. Należy jednak zaznaczyć, że ogrzewanie kamienia probierczego powyżej temperatury 45° jest niekorzystne dla badania, gdyż ciecz probiercza jodowa działa zbyt energicznie, rozpuszczając całkowicie narysy platyny i uniemożliwiając porównanie działania cieczy na narys badanego stopu i iglicy.

Właściwie przeprowadzone badanie jodową cieczą probierczą pozwala na oznaczenie próby platyny w badanym stopie z pełną dokładnością i zupełnie wyraźnie w granicach ustawowego remedium, przy stopach dwuskładnikowych platyna — miedź.

Przy stopach trójskładnikowych platyna — pallad — miedź zawartość palladu nie przekraczająca próby 0,050 zupełnie prawie nie wpływa na dokładność oznaczenia próby platyny, przy czym pod działaniem jodowej cieczy probierczej następuje natychmiastowe rozpoznanie palladu w stopie przez wystąpienie brunatnego zabarwienia w miejscu działania cieczy probierczej.

Jak z powyższego widać oznaczanie próby stopów platyny jodową cieczą probierczą na kamieniu probierczym jest łatwe i równie szybkie jak badanie stopów złota; również dokładność badania jest zupełnie wystarczającą dla celów probierczych.

Niezależnie od oznaczania próby platyny na kamieniu probierczym jodowa ciecz probiercza może być również użyta do bezpośredniego ba-

dania wyrobów z platyny bez użycia kamienia probierczego i kosztownych iglic probierczych platynowych. Badanie takie przeprowadza się w ten sposób, że przedmiot, mający wszelkie cechy zewnętrzne wyrobu platynowego, zeskrobuje się pilnikiem lub skrobakiem na małej powierzchni (około 3 mm²) dla usunięcia wierzchniej warstwy. Zeskrobanie to ma na celu uwidocznienie czystej powierzchni metalu, z którego sporządzony jest przedmiot, i usunięcie brudu z jego powierzchni oraz ewentualnego platerowania platyną, rodem lub chromem. Na tak oczyszczone miejsce na przedmiot wprowadza się pręcikiem szklanym kropelkę jodowej cieczy probierczej. Jeżeli w miejscu działania cieczy jodowej w zwyczajnej temperaturze po 3 minutach nie ukaże się plama ani zaciemnienie, wtedy przedmiot należy uważać za sporządzony z platyny, posiadającej próbę około 0,950.

Na wszystkich wyrobach sporządzonych z białego złota tak niklowego jak i wysokopróbnego palladowego, na srebrze, na niklu, na stali nierdzewnej powstaje pod działaniem jodowej cieczy probierczej natychmiast lub w przypadku złota palladowego po 1—2 minutach ciemna plama lub brunatne zmatowienie metalicznej powierzchni przedmiotu, świadczące o tym, że wyroby nie są sporządzone z platyny. Jeszcze raz jednak należy zwrócić uwagę, że jodowa ciecz probiercza nie tworzy plamy na wyrobach pokrytych rodem lub chromem, którymi to metalami plateruje się wyroby srebrne lub sporządzone z metali nieszlachetnych, dla zabezpieczenia ich przed działaniem czynników atmosferycznych, dlatego też badania jodową cieczą probierczą bezpośrednio na przedmiocie należy bezwzględnie przeprowadzać na miejscu oczyszczonym z wierzchniej powłoki.

Badanie jodową cieczą probierczą bezpośrednio na przedmiocie ma na celu zidentyfikowanie platyny, ze względu jednak na jednolitość powszechnie stosowanych stopów platyny w złotnictwie i dentystyce, jak również ich wysoką próbę, bardzo często zidentyfikowanie platyny ma już ważne handlowe znaczenie.

Z Urzędu Probierczego w Krakowie.

РЕЗЮМЕ

В своих следованиях при обработке метода определения содержания платины в сплаве на пробирном камне для изготовления пробирной жидкости автор употребил иодистый калий.

После многочисленных проб, автор установил наиболее соответствующий состав этой пробирной жидкости следующий;

HCl	хим. жидк.	уд. в.	1,19	35 см ³
HNO ₃	„	„	1,42	15 „
KI	„	„	.	2,5 гр

Этот реактив, названный „пробирной иодистой жидкостью“ изготовляется следующим образом: к смеси чистых химических кислот уд. в. и в выше изложенных количествах, постепенно прибавляют малыми порциями (ибо реакция имеет бурный характер) стёртый в порошок, хим. чистый, иодистый калий. После полного растворения К I и смешения растворов, пробирная жидкость является уже готовой к употреблению.

„Пробирную иодистую жидкость“ следует сохранять в темной коричневой бутылке, с притертой стеклянной пробкой и обезпеченной оплифованным капюшоном. Длительность, полная интенсивность действия этой жидкости около 6 месяцев.

Способ исследования платины на пробирном камне совсем похожа на исследование золота на пробирном камне. Для определения пробы платины кроме пробирной жидкости нужен еще пробирный камень и пробирные иглы. К исследованию автор употреблял синтетический корундовый пробирный камень. В противоположность к натуральному пробирному камню, т. е. лидиту, пробирного корундового камня не парают даже самые твердые сплавы платины или сплавы имитирующие этот металл. Корундовый пробирный камень полностью устойчив на действие пробирной жидкости.

Необходимый к исследованию комплекс платиновых пробных игол был изготовлен из дважды рафинированной чистой платины, электрической меди и хим. чистого палладия. В состав комплекса игол входит 17 штук, начиная от пробы платины 0.840 до 1000/1000. Каждая игла отличается от ближайшей в пробе 0.010 платины. В 13 иглах единственной составной частью, рядом с платиной, есть медь, в 2 иглах медь и палладий, наконец 2 иглы четырехсоставные, ибо кроме платины и меди в их состав входит еще золото и палладий. Независимо от платиновых игол были проведены исследования с иглами из палладиевого и никелевого белого золота, а также с различными сплавами ювелирной, технической и зубоветеринарной платины.

Перед приступлением к определению пробы платины на пробирном камне, этот камень нужно соответственно приготовить. Прежде всего нужно тщательно отжирить камень, умывая его теплой водой с раствором соды. Потом осушается он льняной тряпкой и легко смазывается миндальным маслом. Намасленный пробирный камень легче принимает черту и точнее выступает разница действия пробирной жидкости на нанесенные черты. В сущности, пробирная иодистая жидкость значительно быстрее действует на черту несмазанного камня, однако разница в действии жидкости не получается так отчетливо. На так приготовленном камне рисуются черты исследуемого платинового сплава. Черта рядом черты готовится чертёж шириной от 5—7 мм и длиной 2,5—3 см. В зависимости от предполагаемой пробы исследуемого сплава платины рядом его чертежа рисуется такой же самый чертёж иглой с известным уже содержанием платины. На эти черты вводится пробирная иодистая жидкость при помощи стеклянной палочки таким образом, чтобы полоска пробирной жидкости пересекала поперёк изготовленных чертежей и была бы около 5 мм ширины. После введения жидкости наблюдается её действие на черты. В комнатной температуре, т. е. около 20° Ц, пробирная иодистая жидкость тотчас дает возможность разунзат платину от всех других сплавов и металлов, иллюстрирующих платину, так как совершенно разъедает эти последние. После 30 секунд пробирная иодистая жидкость начинает действовать на сплавы платины с пробой около 0,850, спустя одну минуту — на сплавы платины пробы 0.900—0,920 а после 3 минут начинается медленное раьедание платины высшей пробы. Результат действия пробирной жидкости очевиден уже во время её действия. Однако значительно отчетливее выступает после устранения с камня пробной жидкости, которая производится при помощи хорошо всасывающей промокательной бумаги. Промок. бумагу приближают к жидкости за чертами, а только после устранения значительной части жидкости чертёж осушается вполне, накладывая промок. бумагу на черты таким образом, чтобы их не повредить. После

осушения черт последствия действия пробирной жидкости наблюдаются при отраженном свете, наклоняя легко пробирный камень от источника света.

Если „иодистая пробирная жидкость“ в одинаковой степени подействовала на исследуемый сплав платины и чертёж пробирной иглы, что проявляется одинаково потемневшим пятном на месте действия жидкости, тогда содержимое платины в каждом сплаве соответствует содержанию платины пробирной иглы. Чем ниже содержимость платины в исследуемом сплаве, тем раньше наступает съедание черты этого сплава на пробирном камне и тем отчетливее выступает последствие действия жидкости, т. е. пятно появляющееся на чертеже темнее, Подбор пробирной иглы, которой черта под действием иодистой пробирной жидкости будет давать такое же самое пятно, как черта исследуемого сплава платины — дает окончательное заключение исследования.

Как уже упомянуто, „иодистая пробирная жидкость“ совсем разъедает все черты на пробирном камне металлов и металлических сплавов похожих только по внешности на платину, а именно: нержавеющей стали, белого золота высокой пробы, никеля, альпаки и т. п. Палладовое белое золото тоже подлежит разведанию, но на пробирном камне действия иодистой пробирной жидкости остается коричневое пятно.

Действие иодистой пробирной жидкости на черты сплавов платины с пробой выше 0,930 можно значительно ускорить посредством легкого подогревания пробирного камня не свыше 45° Ц. Такое подогревание нужно для того, чтобы отличить пробы сплавов платины превышающей 0,950. Однако согревание пробирного камня в температуре свыше 45° Ц. бесполезно для исследования, так как „иодистая пробирная жидкость“ действует тогда черезчур энергично, вовсе растапливая черты платины и делая невозможным сравнение действия жидкости на черты исследуемого сплава и иглы.

Надлежащим образом проведенное исследование иодистой пробирной жидкости разрешает установить пробу платины в исследуемом сплаве с полной точностью и совсем ясно в пределах предвиденных законом пробным ремедиом т. е. 0,010 при двуэлементовом сплаве платины — меди.

При триэлементовых сплавах платина — палладий — медь, содержание палладия, неперевышающее пробы 0.050 почти совсем не влияет на точность определения пробы платины причём под действием „иодистой пробирной жидкости“ наступает немедленное распознавание палладия в сплаве посредством выступления на чертеже коричневой окраски на месте действия пробирной жидкости.

Из вышесказанного видно, что применение „иодистой пробирной жидкости“ для обозначения пробы сплавов платины на пробирном камне является методом дающим возможность исследовать платиновые изделия простым и легким способом, равно как исследование золотых изделий на пробирном камне. Точность исследования есть тоже вполне достаточной для пробирных целей.

Независимо от определения пробы платины на пробирном камне „иодистая пробирная жидкость“ может быть использована для непосредственного исследования платиновых изделий без употребления пробирного камня и драгоценных пробирных платиновых игол.

Такие исследования проводятся следующим способом: предмет имеющий всякие внешние приметы платинового изделия соскребается напильником или соответствующим скребком на малой поверхности (около 3 мм²), чтобы удалить верхний слой. Это соскребление имеет цель сделать очевидную чистую поверхность металла, из которого изготовлен предмет и устранить грязь с его

поверхности, а также возможную плакировку платиной, родием или хромом. На так очищенное место вводится стеклянной палочкой капля иодистой пробирной жидкости. Если на месте действия иодистой жидкости при обыкновенной температуре, спустя 3 минуты не появится пятно, ни затемнение, тогда нужно считать, что предмет изготовлен из платины имеющей пробы около 0,950.

На всех изделиях изготовленных из белого золота так никелевого как и высокопробного палладия, на серебре, на никеле, на нержавеющей стали мгновенно, или в случае палладового золота, после 1—2 минут возникает темное пятно или коричневое помутнение металлической поверхности предмета, свидетельствующие о том, что изделия изготовлены не из платины.

Автор однако ясно подчеркивает и обращает внимание на то, что иодистая пробирная жидкость не создает ни пятна ни мутности на изделиях покрытых (плакированных) родием или хромом, которыми часто плакируются серебрянные или же изготовленные из неблагородных металлов изделия, для обеспечения перед воздействием атмосферических факторов. Поэтому исследования иодистой пробирной жидкостью непосредственно на предмете полагается безусловно проводить на точно очищенном с поверхностной оболочки месте.

Исследование иодистой пробирной жидкостью непосредственно на предмете имеет цель идентифицировать платину. С точки зрения однородности всеобщее применяемых сплавов платины в золотых дел мастерстве и дентистике, где применяется платина высокой пробы, очень часто идентификация платины имеет важное торговое значение.

SUMMARY

Abstract. A method of examination of platinum alloys with help of iodic liquid (solution of HCl, HNO₃ and KI) is described.

In his investigations carried out with the aim of elaborating a method for determining on a touchstone the content of platinum in its alloys, the author employed potassium iodide for preparing a testing liquid.

After numerous trials, the author ascertained that the most suitable composition of this testing liquid is the following:

HCl, chemically pure, specific gravity 1.19 .	35 cm ³
HNO ₃ , chemically pure, specific gravity 1.42	15 cm ³
KI, chemically pure	2.5 grammes

This reagent, called the „iodine testing liquid“, is prepared as follows: to a mixture of the chemically pure acids, the specific gravity and quantities being as quoted above, there is gradually added, in small portions (because the reaction is violent), triturated potassium iodide, chemically pure. When the potassium iodide is completely dissolved, and the solution thoroughly mixed, the testing liquid is ready for use.

The „iodine testing liquid“ must be kept in a dark, brown flask with a ground-glass stopper and a ground-glass cap. The stability and full intensity of action of the liquid lasts about six months.

The method of assaying platinum on a touchstone is altogether similar to the testing of gold on a touchstone. For the purpose of assaying

platinum, necessary are, besides the testing liquid, also a touchstone and testing-needles. In his investigations the author used a synthetic corundum touchstone. The fact is that, contrary to the natural touchstone (i. e., lydite) a corundum touchstone is not scratched even by the hardest platinum alloys or alloys imitating the latter metal. A corundum touchstone is also completely resistant to the action the „iodine testing liquid“. The set of platinum testing-needles necessary for the investigations was made from twice-refined pure platinum, electrolytic copper, and chemically pure palladium. The set of testing-needles consists of 17 pieces, ranging from a platinum assay of 0.840 to 1000/1000. Each needle differs from the next by a platinum assay of 0.010. In 13 needles copper is the only accessory constituent besides platinum; in two needles, it is copper and palladium; and two needles, finally, have four constituents: platinum, copper, gold, and palladium. Apart from the platinum needles, the author also carried out tests with needles made of white gold (containing palladium and nickel) and with various alloys of jeweller's, technical, and dental platinum.

Before determining the platinum assay on the touchstone, the latter must be suitably prepared. This consists in thoroughly degreasing the touchstone by washing it with warm water and a solution of washing soda. After being cleaned, the stone is dried with a linen rag and slightly oiled with almond-oil. An oiled touchstone takes more easily an impression; moreover, differences in the action of the testing liquid upon the impressions made on the stone stand out more distinctly. It is true that impressions made on an unoled stone are much more rapidly attacked by the „iodine testing liquid“, but the differences in the action of the liquid are less distinct than with an oiled stone. On the thus prepared touchstone an impression is made of the platinum alloy that is being investigated. By means of lines made side by side, an impression is prepared, 5—7 mm. wide and 2.5—3 cm. long. In accordance with the expected assay of the examined platinum alloy, alongside of the latter's impression an identical one is made with a testing-needle having a known platinum content. Superimposed on these impressions is the „iodine testing liquid“, by means of a glass rod, in such a manner that a streak of the testing liquid, about 5 mm. wide, runs across the prepared impressions. After superimposing the liquid, its action on the impressions is observed. At room-temperature, i. e., about 20°C., the „iodine testing liquid“ makes possible an immediate identification and differentiation of platinum from all of its imitations, alloys and metals, because impressions of the latter are completely corroded away. After some 30 seconds the „iodine testing liquid“ begins to attack platinum alloys with an assay of c. 0.850; after one minute, platinum alloys with an assay of 0.900—0.920; after three minutes, platinum with a still higher assay begins to be slowly corroded. The result of the testing liquid's action is noticeable already during its action, but it appears more distinctly when the testing liquid is removed from the touchstone, this being best done by means of blotting-paper that soaks up well; this is accomplished as follows: the blotting-paper is brought close to the liquid, without encroaching upon the impressions; when most of the liquid has been soaked up, the blotting-paper is placed carefully on the impressions, avoiding their damage, and the impressions comple-

tely dried. The impressions having been dried, the result of the testing liquid's action is observed in reflected light by slightly tilting the touchstone away from the source of light.

If the impression of the investigated platinum alloy and that of the testing-needle have been attacked identically by the „iodine testing liquid“, this being manifested by an identically darkened spot where the liquid had acted, then the platinum content in the examined alloy is identical with the platinum content in the testing-needle; this content is read from the shaft of the needle. The lower the platinum content in the examined alloy, the sooner the impression of the alloy on the touchstone is corroded away, and the more distinct the result of the liquid's action, i. e., the spot appearing on the impression is darker. The final result of the investigation is arrived at by selecting a platinum testing-needle making an impression which under the influence of the „iodine testing liquid“ displays a spot that is identical with that of the impression belonging to the examined platinum alloy.

As already mentioned, the „iodine testing liquid“ completely corrodes away from the surface of a touchstone all impressions of metals and metal alloys which resemble platinum by their external aspect: stainless steel, white gold (even of the highest assay), nickel, alpaca, etc. Palladium white gold is also corroded, but it leaves on the touchstone, where the „iodine testing liquid“ had acted, a brown-coloured spot.

The action of the „iodine testing liquid“ upon the impressions of platinum alloys with an assay above 0.930 can be considerably accelerated by slight heating of the touchstone, up to a temperature not exceeding 45°C. Such heating is indispensable when determining the assay of platinum alloys exceeding 0.950. It must be pointed out, however, that heating of the touchstone above a temperature of 45°C. is bad for the assaying, because then the action of the „iodine testing liquid“ is too strong, and the impressions made by platinum are completely dissolved; this makes impossible a comparison between the action of the liquid upon the impression of the examined alloy and that of the testing-needle.

A properly executed examination by means of the „iodine testing liquid“ makes possible a determination of the platinum assay in the investigated alloy with complete accuracy and full distinctness within the limits of the legally permitted testing remedy, i. e., 0.010 with regard to two-constituent alloys of platinum and copper. In three-constituent alloys, platinum — palladium — copper, a palladium content not exceeding an assay of 0.050 hardly exerts any influence at all upon the accuracy of determining the assay of platinum; moreover, due to the action of the „iodine testing liquid“, palladium is immediately identified in the alloy by the appearance, on the impression, of a brown spot at the place where the testing liquid had acted.

The foregoing description indicates that application of the „iodine testing liquid“ for determining the assay of platinum alloys on a touchstone is a method which makes possible a testing of platinum articles in a manner just as simple and easy as the testing of gold articles on a touchstone. The accuracy of the method is also altogether sufficient for testing purposes.

Besides serving for determining the assay of platinum on a touchstone, the „iodine testing liquid“ may be also employed for the direct testing of platinum articles without using a touchstone or expensive platinum testing-needles. Such a test is carried out as follows: an object displaying all the external properties of a platinum article is scraped with a file or scraper, so as to remove the outer coating from a small area (about 3 mm²). The aim of the scraping is to reveal the clean surface of the metal from which the object is made, as well as the removal of dirt from its surface and of any possible plating with platinum, rhodium, or chromium. By means of a glass rod a small drop of the „iodine testing liquid“ is placed on the examined object, within the area cleaned in the described manner. If no spot or darkening appears after three minutes, at normal temperature, at the place where the „iodine testing liquid“ had acted, then the object is to be considered as made of platinum with an assay ca. 0.950.

On all articles made of white gold (nickel white gold, as well as high-assay palladium white gold), silver, nickel, and stainless steel, there appears immediately, or after a minute or two in the case of palladium white gold, a dark spot or a brown clouding of the metallic surface of the article; this is proof that such articles are not made of platinum.

The author, however, emphasizes strongly and draws attention to the fact that the „iodine testing liquid“ produces neither spots nor cloudings on articles covered (plated) with rhodium or chromium; the latter metals are frequently used for plating articles made of silver or base metals, for the purpose of protecting them against the action of atmospheric agencies. Consequently, testing by means of the „iodine testing liquid“ applied directly to the examined article must be carried out absolutely within the area which has been thoroughly cleaned to remove its outer coating.

The aim of tests carried out by means of the „iodine testing liquid“ applied directly to an article, is to identify platinum. On account of the uniformity of the platinum alloys commonly employed in goldsmithery and dentistry, and also because of their high assay, the mere identification of platinum is very frequently of great commercial importance.