

# **Návody ke cvičení**

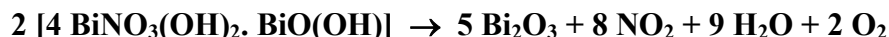
**Chemie a metodiky konzervování předmětů  
vyrobených z anorganických materiálů I**

**Jiří Příhoda, Alena Selucká, Richard Ševčík, Světlana Filípková**

**Brno 2009**

# Úloha č. 1: Oxid bismutitý, $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Oxid bismutitý získáme snadno termickým rozkladem např. uhličitanu nebo dusičnanu bismutitého, příp. zásaditého dusičnanu bismutitého:



## Pracovní postup

Po porcelánového kelímku navážíme 1,50 g bazického dusičnanu bismutitého a kelímek nejprve mírně, a pak intenzivně zahříváme za občasných promíchání obsahu železnou tyčinkou (ne špachtlí!) plamenem plynového kahanu. Po 20 minutách zahřívání přerušíme, kelímek necháme vychladnout.

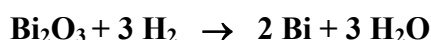
**Vlastnosti:**  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  je světle žlutý krystalický prášek, jehož barva se zahříváním prohlubuje na žlutočervenou. Při teplotě červeného žáru taje na červenohnědou kapalinu, která silně napadá porcelán kelímku.

**Poznámka:** Veškerý připravený  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  použijeme na přípravu kovového Bi.

## Bismut, Bi

**Kovový bismut** připravíme z oxidu bismutitého dvěma způsoby:

a) redukcí vodíkem při 350 – 400 °C podle rovnice:



b) redukcí šťavelanem sodným

### a) Pracovní postup redukce vodíkem

Vodík z ocelové tlakové láhve odebíráný přes redukční ventil vedeme do trubice z těžkotavitelného skla Simax, ve které bude probíhat vlastní redukce. Na druhém konci je trubice uzavřena zábrusem s olivkou na kterou je připojena hadička s trubičkou pro odvod vodíku.

Do předem zvážené keramické lodičky navážíme 1,0 g připraveného  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lodičku zasuneme do žíhací trubice a drátem zatlačíme do jejího středu. Trubicu uzavřeme zábrusem, který zajistíme gumičkami proti vypadnutí. Zapneme ventilátory digestoře a otevřeme kohout tlakové láhve s vodíkem.

**Pozor! V digestoři nesmí hořet žádný otevřený oheň!**

Po 2 minutách naplníme vodíkem unikajícím z koncové trubičky zkumavku obrácenou dnem vzhůru, kterou dobře uzavřeme palcem a vodík ve zkumavce v bezpečné vzdálenosti (na pracovním stole) od aparatury zapálíme. Jestliže plyn ve zkumavce shoří s hlasitým štěknutím, je v aparatuře ještě vzduch. Po dalších 2 minutách tuto zkoušku čistoty odcházejícího vodíku opakujeme.

**Pozor! Další práci provádíme jen s ochranným štítem a aparaturu odstíníme drátěnou sítí!**

Shoří-li tentokrát vodík ve zkumavce namodralým plamenem bez "štěknutí", můžete na **pokyn vedoucího cvičení** vodík odcházející z koncové trubičky zapálit. Zapálíme kahan a svítivým plamenem začneme vyhřívat trubicu v místech, kde je lodička s  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Kahanem musíme pohybovat, aby nedošlo k prasknutí žíhací trubice a aby byla lodička ohřívána rovnoměrně. Počátek

redukce se projeví černáním  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a srážením vodní páry na chladných stěnách trubice. Ohřev lodičky provádíme tak dlouho, dokud se vyredukovaný Bi neztaví do drobných kuliček (asi 30 minut). Lehkým poklepem prstem na trubici se drobné kuličky Bi slijí do větších. Když je zřejmé, že byl zredukován veškerý  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kahan zhasíme a celou trubici necháme **za neustálého průchodu vodíku** úplně vychladnout. Po kontrole vedoucím cvičení je možné plamének hořícího vodíku zhasnout a uzavřít ventil tlakové láhve. Aparaturu otevřeme, drátem s háčkem vytáhneme lodičku a kuličky Bi vysypeme do malé kádinky, kde je propereme vodou. Po vysušení mezi filtračními papíry Bi zvážíme, vypočítáme výtěžek a pyknometricky stanovíme jeho hustotu. Lodičku vyčistíme v horké lučavce a reakční trubici naplníme na 30 minut 10 % roztokem HF.

### Pyknometrické stanovení hustoty (vážit na analytických vahách!)

Nejdříve zvážíme **suché** pyknometry i se zátkami (každý zvlášť!) - **hmotnosti A**. Do zvážených pyknometrů vhodíme po 10 - 15 kuličkách Bi (asi 0,3 – 0,5 g) a opět zvážíme - **hmotnosti B**. Nyní pyknometry s Bi naplníme vodou až po hrdla a rázně je uzavřeme zátkami. Kapilárami v zátkách přitom vystříkne přebytečná voda. Pyknometry **pečlivě** osušíme filtračním papírem, přičemž je bereme do rukou co nejméně a odsajeme i kapičku vody u ústí kapilár zátek. Osušené pyknometry zvážíme - **hmotnosti C**. Pyknometry vyprázdníme a opět naplníme vodou, uzavřeme, osušíme a zvážíme - **hmotnosti D**. Z těchto 4 hmotností vypočteme hustotu následovně:

$B - A = H_{\text{Bi}}$	navážka Bi
$D - A = V_{\text{py}}$	objem pyknometru ( $d_{\text{voda}} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ )
$C - A = H_{\text{Bi+voda}}$	hmotnost Bi + H je hmotnost Bi a vody o objemu $V_{\text{py}}$
$H_{\text{Bi+voda}} - H_{\text{Bi}} = V_{\text{voda}}$	objem $\text{H}_2\text{O}$ ve směsi Bi + voda ( $d_{\text{voda}} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ )
$V_{\text{py}} - V_{\text{voda}} = V_{\text{Bi}}$	objem Bi ( $d_{\text{voda}} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ )
$\frac{H_{\text{Bi}}}{V_{\text{Bi}}} = d_{\text{Bi}}$	hustota Bi

Po skončeném měření pyknometry vyprázdníme, vypláchneme ethanolem a dáme sušit do sušárny.

**Poznámka:** Takto stanovená hustota je pouze přibližná, při přesném stanovení hustoty je třeba, abychom pracovali při definované teplotě (obvykle 20 °C). Proto se naplněné pyknometry před vážením musí temperovat v termostatu a teplota místnosti i vah musí být blízká požadované teplotě.

### b) Pracovní postup redukce štřavelanem

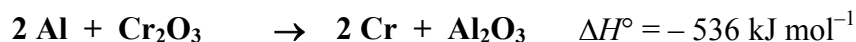
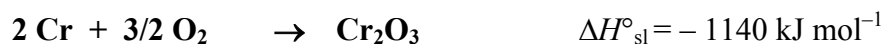
V třetí misce dokonale rozetřeme zbylé množství  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  s dvojnásobným množstvím  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Reakční směs nasypeme do křemenné zkumavky a zahříváme v digestoři plamenem plynového kahanu do červeného žáru. Po skončení redukce necháme zkumavku vychladnout, produkt rozpustíme ve vodě a vzniklý černý práškový bismut odfiltrujeme papírovým filtrem, promyjeme vodou a ethanolem, vysušíme v sušárně a zvážíme.

#### **Vlastnosti:**

**Bismut** je lesklý kov s nádechem do červena, t.t. 271,3 °C, hustoty 9,8  $\text{g cm}^{-3}$  při 20 °C. Na vzduchu se povléká vrstvičkou oxidu a ztrácí lesk. V silných kyselinách se rozpouští na bismutité soli, s louhy však nereaguje.

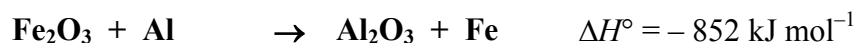
## Úloha č. 2: Aluminotermická příprava železa z $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Hodnota slučovací enthalpie oxidu hlinitého, jež je vysoká v porovnání s oxidy většiny ostatních kovů, vede k silně exotermickému průběhu redukce těchto oxidů kovovým hliníkem. Tuto skutečnost dobře dokumentuje např. tepelná bilance reakce mezi Al a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



Homogenizované směsi práškových nebo jemně zrnitých oxidů přechodných kovů a hliníku proto mají po zažehnutí schopnost ustáleného hoření a pro velké množství uvolňovaného tepla se nazývají termity. Reakce mezi oxidy a hliníkem pak souhrnně označujeme jako aluminotermické reakce. Na přelomu 19. a 20. století dokonce vznikla aluminotermie jako samostatné odvětví metalurgie, zabývající se využitím aluminotermických reakcí k výrobě technicky důležitých přechodných kovů, zejména Cr, Mn, V, Co a tzv. ferrotitanu. V průběhu doby byla sice většina těchto výrob nahrazena jinými technologiemi, chrom a vanad se však aluminotermicky zčásti získávají dodnes.

Ještě exotermičtější, než uvedená reakce  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s Al, probíhají reakce mezi hliníkem a oxidy železa,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  či  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , při nichž teplota dosahuje až  $2400^\circ\text{C}$ .



Z 1 kg termitu vznikne, vedle žhavé strusky, přibližně 0.5 kg poměrně čistého, roztaveného železa. To umožnilo využívat náložek termitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$  ke svařování kolejnic a různých ocelových konstrukcí. Další použití našel termit složený z  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Al ve vojenství, kde již od dob 1. světové války slouží jako náplň zápalných leteckých bomb a dělostřeleckých granátů. Většinou se však nevyužívá čistého termitu, nýbrž pyrotechnických složí, které obsahují ještě doplňkové okysličovadlo, např.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , a další přísady zvyšující zápalný účinek.

Vysoké spalné teplo hliníku zajišťuje při aluminotermických reakcích enormní vzrůst teploty reakčních splodin, protože při hoření termitů se zpravidla netvoří plyny, které by vzniklé teplo unášely mimo reakční zonu. Teplota proto obvykle dosahuje  $2100$  až  $2500^\circ\text{C}$ , při níž je vyredukovaný kov tekutý a jako těžší se usazuje na dně reakční nádoby. Současně vznikající  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (t.t. =  $2045^\circ\text{C}$ ) se rovněž roztaví a vytvoří nad kovem ochrannou strusku. Pro zvýšení tekutosti strusky se někdy přidává  $\text{CaF}_2$  (t.t. =  $1418^\circ\text{C}$ ), který současně může zmírnit průběh aluminotermické reakce. Rychlost reakce lze ovlivnit rovněž zrnitostí použitého hliníku i oxidu. Při velikosti zrn 1-2 mm hoří termit pomaleji, než jsou-li obě složky práškovité. Hruběji zrnitý termit lze ovšem jen obtížně zapálit a obvykle je k tomu třeba využít pyrotechnických složí s vysokým obsahem Al nebo Mg.

Na tepelný efekt a tím i prudkost aluminotermické reakce má pochopitelně vliv i obsah kyslíku v použitém oxidu. Proto termit  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Al}$  produkuje při hoření méně tepla a hoří pomaleji, než termit  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ . Je ovšem třeba vzít v úvahu, že aluminotermická redukce vyšších oxidů manganu vždy probíhá poměrně bouřlivě, protože kovový Mn má velmi nízkou hodnotu t.v. =  $2060^\circ\text{C}$  i molárního skupenského tepla vypařování  $\Delta H_{\text{vyp}} = 221 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , což vede k destilaci žhavých par manganu ven z reakční zony. Přitom dochází k jejich zpětné oxidaci vzdušným kyslíkem a hoření těchto termitů je proto doprovázeno tvorbou plamene. Pro srovnání: u železa nacházíme t.v. =  $2750^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{vyp}} = 340 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a proto je hoření slisovaných železito-hlinitých termitů v podstatě bezplamenné.

V následující úloze si budeme demonstrovat efektní průběh hoření  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  termitu a vznik roztaveného železa při této reakci. Železo se však průmyslově vyrábí jiným způsobem, a proto aluminotermie pochopitelně nemá z hlediska výroby či přípravy železa žádný význam.

### Pracovní postup:

Aluminotermickou reakci budeme provádět v šamotovém kelímku s otvorem ve dně, kterým vyredukované a roztavené železo vyteče do podstaveného dalšího kelímku. Aby bylo možné získaný regulus železa snadno vyjmout, pokryjeme dno kelímku 1-2 cm vrstvou oxidu hořečnatého, jehož teplota tání je  $2832\text{ }^\circ\text{C}$  a při styku se železem se proto neroztaví.

Ke zhotovení kelímku použijeme 140 g práškového šamotu, který v plastové misce rozmícháme na hustou kaši s cca  $40\text{ cm}^3$  vody, v níž rozpustíme 2-3  $\text{cm}^3$  vodního skla. Připravenou šamotovou hmotou pak přibližně ze 3/4 zaplníme železný kelímek, jehož stěny jsme předtím potřeli tekutým voskem. Pomocí dřevěné raznice s povoskovaným povrchem poté v železném kelímku vyformujeme šamotový kelímek s cca 10 mm silným dnem. Po vyjmutí raznice jej ponecháme volně sušit na vzduchu do příštího praktika. Je-li potřeba zhotovit kelímek s otvorem ve dně, vyřízneme jej ještě ve vlhké šamotové hmotě korkovrtem o průměru 7 mm.

V železném kelímku za stálého promíchávání ocelovou tyčinkou krátce přežeháme 14,00 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který po vychladnutí rozetřeme v porcelánové misce. Jemně rozemletý  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na listu papíru pomocí špachtle promísíme s 6,40 g práškového hliníku a tuto směs pak po částech dále homogenizujeme v třecí misce<sup>1)</sup>.

Na dno šamotového kelímku s otvorem položíme 2 kolečka z filtračního papíru, na ně nasypeme 5 g  $\text{CaF}_2$  a připravený termit. Obsah kelímku upěchujeme pomocí malé kádinky a do středu zasuneme vánoční prskavku, z níž předem odštípeme holý drát. Poblíž odtahového otvoru digestoře pak umístíme plechovou misku s pískem, na který položíme šamotový kelímek bez otvoru ve dně. Do kelímku vsypeme 5 g práškového  $\text{MgO}$ , v němž vyhloubíme důlek, a ve výšce 2 - 3 cm nad tímto kelímek uchytneme do žihacího kruhu kelímek s termitem. Na pokyn vedoucího praktika zapálíme prskavku plamenem kahanu a odstoupíme do bezpečné vzdálenosti. Po vyhoření termitu necháme železo, které vyteklo do kelímku s  $\text{MgO}$ , zchladnout a po očištění od strusky jej zvážíme. Od vzniklé strusky železo snadno odlišíme pomocí magnetu.

### Poznámky:

<sup>1)</sup> Směsi práškového Al, Mg a dalších elektro pozitivních kovů se silnými okysličovadly, jako jsou peroxidy, dusičnany, chlorečnany či chloristany, jsou většinou velmi citlivé k mechanickým podnětům, které mohou iniciovat vznícení nebo dokonce explozi směsi. Proto je po smíšení obou složek **nikdy nesmíme dále roztírat!** Dvousložkové termity s hliníkem však jsou v tomto ohledu zpravidla inertní a pouze slože s některými oxidy těžkých kovů, např. s  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}_2$  nebo  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , by mohly být nebezpečné.

<sup>2)</sup> Nulovou kyslíkovou bilanci vykazují termity nebo jiné pyrotechnické slože jejichž složení přesně odpovídá stechiometrické rovnici vystihující průběh jejich hoření. Při záporné kyslíkové bilanci je ve složi přebytek hořlaviny oproti okysličovadlu. Takové složení je účelné jen tehdy, jestliže charakter hoření umožňuje spálení tohoto přebytku vzdušným kyslíkem.

## Úloha č. 3: Elektrodové potenciály

Ponoříme-li kovovou elektrodu do roztoku soli, která obsahuje kationty kovu, z něhož je elektroda zhotovena (např. Ag-elektroda ponořená do roztoku  $\text{AgNO}_3$ ), ustaví se mezi elektrodou a roztokem potenciálový rozdíl. Pro potenciál elektrody platí Nernstova rovnice:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

$$a_{\text{Me}^{n+}} = c_{\text{Me}^{n+}} \cdot f \quad (2)$$

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  = elektrodový potenciál kovu Me,  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  = standardní elektrodový potenciál kovu Me

$a_{\text{Me}^{n+}}$  = aktivita kationtů  $\text{Me}^{n+}$

R = univerzální plynová konstanta

F = Faradayův náboj

T = teplota v K

$c_{\text{Me}^{n+}}$  = koncentrace kationtů  $\text{Me}^{n+}$

n = počet nábojů kationtu  $\text{Me}^{n+}$

f = aktivitní koeficient

Ve velmi zředěných roztocích, v nichž se hodnota aktivitního koeficientu blíží 1,00, je možné do Nernstovy rovnice dosadit místo  $a_{\text{Me}^{n+}}$  koncentraci  $c_{\text{Me}^{n+}}$  vyjádřenou v  $\text{mol l}^{-1}$ :

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log c_{\text{Me}^{n+}} \quad (3)$$

Velikost elektrodového potenciálu daného kovu ani velikost oxidačně redukčního potenciálu nelze přímo měřit, lze je však porovnávat s potenciály jiných elektrod. Elektrodové potenciály při jednotkových aktivitách vlastních iontů, vztažené na standardní vodíkovou elektrodu, se nazývají standardní elektrodové potenciály. Redukčně oxidační potenciál příslušného redukčně oxidačního systému, v němž jsou aktivity redukované a oxidované formy stejné a který je vztažen na standardní vodíkovou elektrodu, se nazývá standardní redukčně oxidační potenciál.

Standardní vodíková elektroda je platinová elektroda, pokrytá platinovou černí, ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě  $\text{H}^+$  iontů a sycená vodíkem pod tlakem 0,1 MPa při 25 °C.

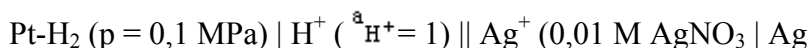
**Cílem úlohy:** porovnat elektrodové potenciály Ag, Cu, Pb a Zn v 0,01 M roztocích příslušných solí s potenciálem standardní vodíkové elektrody.

### a) Měření elektrodových potenciálů Ag, Cu, Pb a Zn:

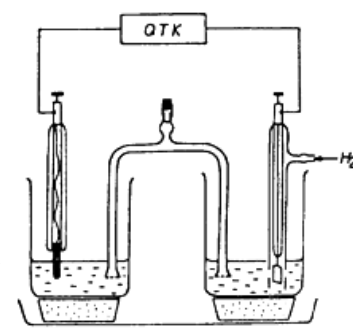
Pt-elektrodu, která bude součástí vodíkové elektrody, ponoříme na 1 minutu do asi 30 cm<sup>3</sup> horké lučavky královské. (Kádinku s lučavkou královskou zahříváme kahanem v digestoři. Umístíme ji blízko odtahu a stojan natočíme tak, aby z roztoku unikající plyny - NOCl, Cl<sub>2</sub> a oxidy dusíku nepřicházely do styku se stojanem, držákem a svorkou). Po opláchnutí elektrody vodou ponoříme tuto elektrodu spolu s jinou Pt-elektrodou do roztoku  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  a po připojení na záporný pól ploché baterie vyloučíme na elektrodě platinovou čern. Po 5 minutách elektrody vyjmeme z roztoku  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , opláchneme je destilovanou vodou a 1 minutu s nimi elektrolyzujeme 0,5 M roztok

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přičemž po 30 sekundách změním polaritu elektrod. Touto elektrolýzou odstraníme z elektrod zbytky platinovací lázně. Poplatinovanou elektrodu ponoříme do 30 cm<sup>3</sup> roztoku HCl, v němž  $a_{\text{H}^+} = 1$  a elektrodu sytíme mírným proudem vodíku (2 - 3 bublinky/sec) z tlakové láhve. Mezitím, než se vodíková elektroda vodíkem nasytí, naplníme solné můstky nasyceným roztokem KNO<sub>3</sub> (solný můstek ponoříme oběma konci do roztoku KNO<sub>3</sub> a pomocí vodní vývěvy nasajeme roztok do můstku, naplněný můstek uzavřeme hadičkou se zátkou).

Do kádinky o obsahu 50 cm<sup>3</sup> nalijeme 25 cm<sup>3</sup> 0,01 M roztoku AgNO<sub>3</sub> a kádinku postavíme na korkovou podložku do fotomisky. Ag-elektrodu pečlivě očistíme jemným smirkovým papírem, opláchneme destilovanou vodou, oťeme kouskem vaty a ponoříme do 0,01 M roztoku AgNO<sub>3</sub> v kádince. Kádinku s vodíkovou elektrodou postavíme na korkovou podložku vedle kádinky s Ag-elektrodou a roztoky v obou kádinkách spojíme pomocí solného můstku, který je označen "Ag-H<sub>2</sub>". Po připojení elektrod na digitální voltmetr s vysokým vstupním odporem změříme EMS článku:



Tato EMS se rovná  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$  (viz rovnice 3).



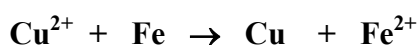
Obdobně postupujeme i při měření elektrodových potenciálů ostatních kovů. Pro spojení kádinky s vodíkovou elektrodou s roztoky solí, v nichž jsou ponořeny elektrody z příslušných kovů je nutné používat jen solných můstků s patřičným označením ("Cu-H<sub>2</sub>", "Pb-H<sub>2</sub>", "Zn-H<sub>2</sub>") a do kádinky s vodíkovou elektrodou ponořovat konec můstku označený "H<sub>2</sub>".

Výsledky měření i hodnoty  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , které vypočítáme z Nernstovy rovnice, zapíšeme do tabulky, kterou uvedeme v protokolu:

elektroda	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ teor.	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ exp.
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,799	0,681	
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,337		
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126		
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,763		

## b) Bezproudová redukce mědi

je založena na rozdílu elektrochemických potenciálů mědi a železa:



### Odmaštění železa

K redukci použijeme železné hřebíky, které je nejprve zapotřebí odmastit. Odmaštění provedeme nejprve teplou vodou s přísadkou jaru. Po vysušení dokončíme odmašťovací proces pomocí petroletheru.

### ***Vlastní redukce***

Do kádinky o objemu cca 150 ml nalijeme roztok modré skalice a do něj vložíme odmaštěný hřebík. Dochází k vylučování mědi.

### ***Vyhodnocení***

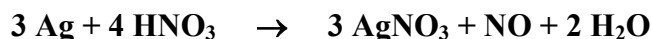
Najdeme v tabulkách hodnoty standardních elektrochemických potenciálů mědi a železa a vypočteme hnací sílu procesu (ve V).

## **Úloha č. 4: Zpracování stříbrných zbytků**

Stříbrné soli, příp. odpadní roztoky z fotografických procesů, obsahují značné množství stříbra, které je možné z těchto roztoků regenerovat. Toto stříbro však bývá zpravidla velmi znečištěno zbytky solí a dalších látek. Základem metody regenerace tohoto znečištěného stříbra je jeho převedení na nerozpustný chlorid, který se po oddělení od rozpustných nečistot redukuje na elementární stříbro kovovým zinkem. Toto stříbro již bývá relativně čisté, nicméně vyplatí se jej ještě jednou přečistit. Po rozpuštění stříbra v kyselině dusičné a zalkalizování vzniklého roztoku vznikne sraženina hydratovaného oxidu stříbrného. Tato látka se snadno redukuje hydrazinem, hydroxylaminem, resp. jejich solemi, na elementární stříbro.

### **a) Rozpuštění znečištěného stříbra**

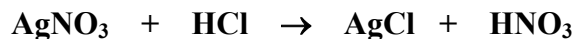
V kádince o objemu 250 ml navážíme cca 2 g znečištěného stříbra a v digestoři přidáme 8 ml HNO<sub>3</sub> (65 %), občas promícháme skleněnou tyčinkou. Rozpuštění stříbra probíhá v tomto případě podle následující rovnice



Během rozpuštění se mohou uvolňovat červenohnědé dýmy oxidu dusičitého (monomerní forma oxidu). Po skončení reakce se k roztoku s případnými zbytky tuhé fáze (jde o AgCl) přidá cca 100 ml vody.

### **b) Srážení stříbra jako AgCl**

K reakční směsi z předchozí preparace ad a) se přidá 10 ml 20 % HCl (100 ml roztoku 20 % HCl si připravíme ředěním z konc. HCl), k výpočtu použijeme křížové pravidlo nebo směšovací rovnici, příp. chemické tabulky. Stříbro se vysráží jako AgCl (bílá sraženina).

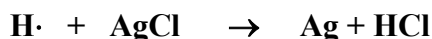
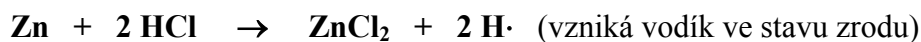
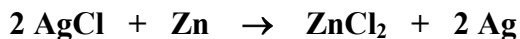


Směs se sraženinou zahřejeme k varu za občasného zamíchání tyčinkou. Z jemné sraženiny AgCl se tak stanou větší vločky (sraženina zkoaguluje), což usnadňuje následnou dekantaci. Sraženinu v kádince několikrát dekatujeme horkou vodou a nakonec téměř veškerou vodu odlijeme. Zbytek v kádince použijeme k další preparaci.

### **c) Redukce stříbra zinkem**

Ke sraženině AgCl z předchozí preparace přidáme 8 větších granulek zinku. Zalijeme cca 10 ml 20 % HCl, dobře mícháme a po bouřlivém průběhu reakce přidáme ještě 10 ml 35 % HCl. Nakonec přidáme ještě 10 ml 35 % HCl a necháme stát tak dlouho, dokud se nerozpustí poslední zbytky zinku.





Nejdříve po 1 hodině sedlinu promícháme, dekantujeme vodou a promýváme na fritě destilovanou vodou až do odstranění posledních stop  $\text{Cl}^-$  iontů (zkouška pomocí  $\text{AgNO}_3$ ). Stříbro na fritě nakonec promyjeme 20 ml ethanolu a necháme usušit. Získané stříbro se zváží a spočítá se výtěžek (v %, vztaženo na navážku znečištěného stříbra).

**Poznámka:** Fritu znečištěnou  $\text{AgCl}$  promyjeme v digestoři konc. amoniakem. Sraženina se rozpustí, děj popíšeme v protokolu rovnicí. Roztoky se stříbrem nevytléváme do odpadu, ale shromažďujeme v odpadní láhvi.

### c) Dočištění stříbra

Zvážené stříbro získané v předešlé operaci ad c) převedeme do kádinky o objemu 250 ml, vypočítáme množství konc.  $\text{HNO}_3$  (počítáme s 20 % nadbytkem) potřebné k jeho rozpuštění a stříbro rozpustíme. Po rozpuštění přidáme cca 100 ml vody a roztok alkalizujeme 30%-ním roztokem  $\text{NaOH}$  (použijeme čistotu p.a.) do neutrální reakce (pH papírek). Roztok louhu (cca 50 ml) si připraví každý student sám. Pak se přidá za stálého míchání další porce roztoku  $\text{NaOH}$ , přičemž dojde k vysrážení černohnědého hydratovaného oxidu stříbrného. Poté se roztok přivede k varu a opatrně se za stálého míchání přilije 25 ml 30 % roztoku hydrátu hydrazinu. Stříbro se redukuje v podobě šedého prášku, který sedimentuje pomalu ke dnu nádoby. Sedlinu případně několikrát dekantujeme čistou vodou. Nakonec sraženinu odfiltrujeme na fritě S3. Produkt na fritě promyjeme destilovanou vodou a ethanolem. Suší se v sušárně při 110 °C.

Výtěžek se stanoví se jednak vzhledem k původní navážce znečištěného stříbra a jednak vůči stříbru získanému v postupu ad c).

### d) Tavení stříbra

Stříbro ode všech posluchačů se kolektivizuje v porcelánovém kelímku a provede tavení do jednoho kusu pod vrstvou boraxu v elektrické píce.

**Vlastnosti Ag:** stříbrolesklý kov, chemicky relativně stálý, t.t. 961 °C.

## **Úloha č. 5: Příprava metalografických vzorků a jejich pozorování na světelném mikroskopu**

Mezi základní metody průzkumu vlastností a technologie zpracování kovů a jejich slitin patří hodnocení jejich mikrostruktury neboli metalografický rozbor. Příprava materiálu – metalografického výbrusu pro pozorování a vyhodnocování struktury zahrnuje odběr vzorků, jejich preparaci, broušení, leštění a leptání. Mikroskopické zkoumání se provádí na metalografickém mikroskopu.

### **Odběr vzorků**

Metalografický vzorek je část kovového předmětu, oddělený vhodným způsobem tak, aby byly zachovány veškeré jeho charakteristické znaky. Místo, způsob odběru vzorku a jejich počet se řídí účelem pozorování. Při odběru vzorku nesmí dojít k tepelnému nebo mechanickému ovlivnění struktury.

### **Preparování**

Preparování vzorků má usnadnit a urychlit vlastní zhotovení metalografického výbrusu. Nejjednodušší způsob je zalití vzorků do samotvrdnoucích pryskyřic. Mezi moderní způsoby úpravy vzorků patří též zalisování do umělých hmot za tepla.

### **Broušení**

Účelem broušení je dosáhnout minimální povrchové nerovnosti vzorku. Materiál je odebrán pomocí brusiva různé velikosti brusných zrn (brusné papíry nebo brusná plátna). Metalografické vzorky je možno brousit za sucha nebo za mokra. Z hlediska techniky se dělí broušení na ruční, mechanické a automatické.

### **Leštění**

Po vyleštění je třeba z plochy výbrusu odstranit veškeré nerovnosti a rysky tak, aby vznikl zcela hladký povrch. Toho lze dosáhnout mechanickým leštěním. Při mechanickém leštění materiál s povrchu vzorku neubývá, vrcholky povrchové drsnosti jsou tlakem leštícího prášku deformovány a tím zhlazovány. Leštěním je materiál na povrchu vzorku tvářen do značné hloubky – vzniká deformovaná vrstva tzv. Beilbyho vrstva.

### **Leptání – vyvolání struktury**

Na vyleštěném povrchu vzorku lze již pozorovat některé strukturní složky (grafit v litinách, nekovové částice a vměstky) a vady materiálu (praskliny, korozi, ap.). Aby bylo možné pozorovat vlastní strukturu materiálu, je nutné odstranit u mechanicky leštěných vzorků tvářenou Beilbyho vrstvu a vhodným způsobem vyvolat mikrostrukturu. To se docílí chemickou cestou tj. leptáním vzorku pomocí chemických činidel (většinou alkoholické roztoky kyselin).

### **Pozorování na světelném mikroskopu**

Mikroskopické zkoumání kovů a slitin se provádí na metalografických mikroskopech, v odraženém světle. Pozorování začínáme při malém zvětšení, což umožňuje pozorovat větší plochu a dává lepší představu o pravidelnosti struktury. S postupným zvětšováním zvětšení sledujeme tvar, velikost, množství a rozložení strukturních součástí. Dokumentace se provádí fotografickou cestou.

## Pracovní postup

- Zásady pro odběr metalografického vzorku v kontextu s etikou konzervátorsko-restaurátorské profese (na ukázce vybraných typů kovových předmětů navrhnete vhodný způsob odběru vzorků).
- Popis způsobu preparování metalografických vzorků a druhů materiálů používaných pro jejich zalití nebo zalisování.
- Způsoby broušení a brousící prostředky.
- Postupy při ručním broušení vzorků a při mechanickém leštění.
- Chemické leptání vzorků, leptadla pro slitiny železa.
- Práce s mikroskopem.
- Pozorování struktury vybraných metalografických vzorků kovových materiálů (svářkové železo, ocel, litina, cínový bronz a další) na metalografickém mikroskopu a porovnání jejich struktury.

## Úloha č. 6: Ošetření předmětů ze železa a jeho slitin – chemická a elektrolytická deionizace

**Železo** má přirozenou tendenci se měnit v korozní produkty. Korozní vrstvy se vytvářejí pomaleji v čistém prostředí, rychleji ve vlhkém prostředí a pokud jsou přítomny vodou rozpustné soli, zejména obsahující chloridové ionty  $\text{Cl}^-$ . Soli se dostávají do železných předmětů během jejich používání, manipulace nebo přímého vystavení nečistému prostředí (půda, mořský vzduch, ap.). Důležitou součástí konzervátorského postupu je odstranění těchto stimulátorů koroze tj. odsolení (desalinace, deionizace) ošetřovaných předmětů kontaminovaných chloridovými solemi.

### Zadání

Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte níže uvedené postupy určené pro jejich desalinaci, účinek desalinace ověřte měřením koncentrace chloridových iontů pomocí orientační zkoušky dusičnanem stříbrným a potenciometricky (iontově selektivní elektrodou), výsledky měření u jednotlivých metod porovnejte.

### Poznámka

Proces desalinace železných nálezů je časově náročná metoda, která může trvat až několik týdnů. Záměrem úlohy je příprava vhodných roztoků (ad 1 a 2) a aparatury (ad 3) pro odsolení železných předmětů, sledování průběhu desalinace s tím, že vyhodnocení účinnosti metod desalinace, tj. měření koncentrace chloridových iontů bude provedeno v následujících cvičeních. Studenti pod vedením pedagoga navrhnou vhodný režim pro stanovení periody měření  $\text{Cl}^-$  a vymývání lázni.

### Deionizace destilovanou vodou

- Desalinace železných předmětů se provádí ve vyměňované destilované vodě.
- Průběžně se měří koncentrace  $\text{Cl}^-$ . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace  $\text{Cl}^-$ , lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce na přítomnost  $\text{Cl}^-$ .
- Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně (120°C, 3 – 5 hod.).

### Deionizace hydroxidem lithným

- Princip metody spočívá v máčení předmětů po dobu cca 30 min. v methanolickém roztoku 0,2 – 1 % hydroxidu lithného.
- Předměty jsou poté vymývány ve vyměňované destilované vodě.

- Průběžně se měří koncentrace  $\text{Cl}^-$ . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce na přítomnost  $\text{Cl}^-$ .
- Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně ( $120^\circ\text{C}$ , 3 – 5 hod.).

### Elektrolytická deionizace

Předměty položte do kovového nerez košíku a umístěte do skleněné vany naplněné roztokem s následujícím složením (objem roztoku zvolte tak, aby předměty byly ve vaně potopeny).

- 1 l destilovaná voda
  - 8 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (prim. fosforečnan draselný)
  - 1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (sek. fosforečnan sodný)
  - 10 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  (benzoan sodný)
1. Změřte pH elektrolytu.
  2. Nerez košík zapojte ke zdroji el. proudu jako katodu. Anodou jsou dva pásy, vyrobené z titanu se speciální povrchovou úpravou.
  3. Nastavte optimální elektrochemický potenciál železných předmětů pomocí merkurosulfátové elektrody ( $\text{EMSE} = -1050 \pm 50 \text{ mV}$ ).
  4. Průběžně kontrolujte nastavení hodnoty EMSE.
  5. Zznamenejte hodnoty zdroje proudu a napětí.
  6. Průběžně se měří koncentrace  $\text{Cl}^-$ . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce  $\text{Cl}^-$ .
  7. Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně ( $120^\circ\text{C}$ , 3 – 5 hod.).

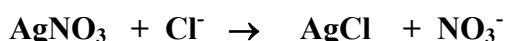
### Kalibrační graf pro stanovení chloridů chloridovou elektrodou

Chloridová elektroda patří do kategorie iontově-selektivních elektrod, která umožňuje jednoduché a pohodlné stanovení obsahu chloridů v roztoku. Elektroda poskytuje při měření odezvu kalibrovanou v milivoltech, kterou je zapotřebí překalibrovat na koncentraci chloridů.

#### Postup práce:

- V odměrné baňce o objemu 100 ml si připravíme si roztok 0,1 M NaCl a stanovíme odezvu chloridové elektrody.
- Z tohoto roztoku si odebereme do dalších dvou odměrných baněk 5 a 10 ml a doplníme po značku a opět stanovíme odezvu chloridové elektrody.
- Roztoky připravené v bodě 2 zředíme ještě 10x a stanovíme odezvu chloridové elektrody.
- Sestavíme tabulku koncentrací chloridů a odpovídající odezvy chloridové elektrody.
- Na milimetrový papír sestojíme graf závislosti  $E(\text{mV}) = f(C_{\text{NaCl}})$ .

### Volumetrické stanovení chloridů metodou podle Mohra



#### Postup stanovení:

- Do titrační baňky odebereme 10 ml vzorku z deionizační lázně, přidáme cca 20 - 30 ml destilované vody a několik kapek indikátoru (roztok chromanu draselného).
- Titrujeme roztokem 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  do červenohnědého zbarvení suspenze.
- Na základě uvedené rovnice vypočteme koncentraci chloridů a srovnáme s hodnotami získanými měřením chloridovou elektrodou.

## Úloha č. 7: Ošetření předmětů ze železa a jeho slitin - průzkum předmětu, mechanické a chemické čištění

**Železo** je nejrozšířenějším a člověkem nejvíce používaným kovem. Již od r. 1000 př. n. l. se ze železa, a v menším množství i z oceli, vyráběly nejrůznější nástroje, zbraně, součástí oděvů apod. Chemicky čisté železo není vhodné jako materiál, protože je příliš měkké. Technicky se železo používá ve spojení s uhlíkem, který má rozhodující vliv na tvrdost, pevnost, houževnatost, dobrou tavitelnost, odlévatelnost a kujnost železného materiálu. Podle obsahu uhlíku rozlišujeme následující základní typy železných sloučenin: *oceli* (cca 0,05 až 2,14 % C) a *litiny* (2,14 až cca 5 % C). Železo s velmi malým obsahem uhlíku (cca 0,008 až 0,2 % C) bývá také nazýváno *svářkové železo*. *Legované oceli – slitiny* obsahují kromě uhlíku a příměsových prvků také prvky přísadové jako je chrom, nikl, molybden, vanad aj., které způsobují zásadní změnu vlastností těchto ocelí.

**Železo** vykazuje v přírodních podmínkách velmi nízkou odolnost proti korozi. Vznikající korozní vrstvy mohou mít odlišné chemické složení a zbarvení (červenohnědá rez – oxid-hydroxid železitý, černé sulfidy železa apod.), které jsou zejména v případě archeologických nálezů ovlivněny přítomností různých reakčních složek a typem půdního profilu. Některé z těchto korozních vrstev mohou mít do určité míry ochranný charakter proti další korozi, většinou se však jedná o degradační proces vedoucí až k úplné přeměně železa v korozní produkt.

Při konzervaci železných předmětů se mohou vyskytovat tři základní typy poškození předmětu:

- Předmět s dostatečně zachovalým kovovým jádrem (pouze povrchová koroze).
- Předmět se zbytkem kovového jádra (rozsáhlejší koroze, původní tvar a povrch předmětu je již tvořen korozními produkty).
- Předmět bez kovového jádra (totální přeměna kovu v korozní produkty).
- V rámci konzervátorského postupu je průzkum korozních produktů potřebný pro určení rozsahu a příčin poškození ošetřovaného předmětu, zjištění přítomnosti dalších materiálů (např. organické zbytky, jiné kovy) a v neposlední řadě také stanovení rozsahu a způsobu čištění.

### Postup práce

- Na předložených vzorcích různě zkorodovaných železných předmětů (svářkové železo, ocel, litina) proveďte základní průzkum rozsahu poškození a porovnejte typ korozních produktů.
- Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů. Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu. Zjištěné informace zaznamenejte (zabarvení, aktivní koroze, praskliny, přítomnost dalších materiálů atd.).
- Odhadněte rozsah koroze (předmět s kovovým jádrem – bez jádra), jako pomůcku použijte magnet, prodiskutujte možnost použití rentgenového snímku.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhnete vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Aplikujte níže uvedené metody čištění na předložených vzorcích železných předmětů dle vyhodnocení provedeném v prvním bodě postupu práce.

## a) Mechanické čištění

1. Pod dohledem pedagoga použijte různé nástroje (kartáče, brusku apod.) pro odstranění korozních vrstev. Během práce používejte ochranné pomůcky (rukavice a brýle).
2. Po očištění předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
3. Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

## b) Chemické čištění

### *Odrezování pomocí roztoku kyseliny fosforečné*

Předmět ponořte do následujícího roztoku:

- |  |          |
|--|----------|
| • 85 % kyselina orthofosforečná                            | 237 ml   |
| • n-butylalkohol   | 37 ml    |
| • inhibitor, např. dibenzylsulfoxid (DBS) nebo thiomčovina | 0,2 g    |
| • destilovaná voda   | 1 000 ml |

1. Proces odrezování urychlete pomocí ocelového kartáče. Během odrezování používejte ochranné pomůcky (rukavice, zástěru apod.).
2. Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě, vysušte v sušárně při teplotě 120 °C.
3. Po zchladnutí předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
4. Předmět umístěte do PE sáčku s označením a vložte jej do exsikátoru (předmět je připraven pro následující kroky konzervátorského zásahu).
5. Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění.

### *Lokální odrezování pastou na bázi kyseliny fosforečné*

- Připravte pastu z buničité vaty (popř. filtračního papíru) prosycenou koncentrovanou kyselinou fosforečnou do vhodné konzistence.
- Pasta se přenáší na poškozenou plochu předmětu špachtlí nebo rukou v gumové rukavici.
- Po zaschnutí pasty se předmět opláchněte teplým 5 % roztokem kyseliny fosforečné a celý postup se opakuje.
- Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě, vysušte jej v sušárně při teplotě okolo 120 °C.
- Po zchladnutí předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Předmět umístěte do PE sáčku s označením a vložte jej do exsikátoru (předmět je připraven pro následující kroky konzervátorského zásahu).
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění.

### **Pomůcky**

Zkušební vzorky železných předmětů, ochranné pomůcky (gumové rukavice, gumová zástěra, brýle), stereomikroskop, váhy, nástroje (skalpel, ocelové kartáče, špachtle, mikrovrtáčky a kotoučové brusky, popř. otryskávací zařízení), větší magnet, popř. jako ukázka rentgenové snímky poškozených železných předmětů, chemikálie, sušárna, exsikátor.

### **Literatura:**

- Základy muzejní konzervace, Moravské zemské muzeum, Brno, 1989.
- Nikitin, Mel'nikova: Chemie v konzervátorské a restaurátorské praxi, Masarykova univerzita v Brně, 2003.
- Stambolov, T.: The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts, Amsterdam, 1985.

### c) Ošetření předmětů ze železa: povrchová úprava – tanátování, pasivace, konzervace

Pro zvýšení ochranných vlastností se na železné předměty aplikují různé druhy nátěrů jako jsou vosky, oleje, laky, barvy aj., které mají za cíl omezit přístup kyslíku a vzdušné vlhkosti na povrch kovu. Povrchová úprava tanátováním je jedním z dalších preferovaných způsobů ochrany železných předmětů, podobně jako metody pasivace (vytváření ochranných konverzních vrstev na povrchu kovu).

#### Zadání

Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte vybrané metody povrchových úprav.

#### Tanátování

Tanátování se může aplikovat na slabě i silně zkorodovaný železný předmět. Tanin je komplex organických kyselin, které se nacházejí v mnoha rostlinách. Se železným povrchem vytváří ochrannou modro - černou vrstvu. Vzhledem k zabarvení vzniklé ochranné vrstvy se hodí tento druh nátěru zejména pro svárkové železo nebo litinu, uložené v interiéru.

#### Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte nátěr tanátem dle návodu.

Železný předmět očistěte a odmastěte.

Připravte 10 % roztok tanátu dle návodu:

- 100 g taninu
- 900 ml destilovaná voda
- 50 ml ethanol
- 2 ml konc. kyselina ortho fosforečná

**Tanin** je lehký, nažloutlý prášek. Během vážení pracujte s ochrannou maskou a rukavicemi. Ethanol funguje jako smáčedlo a zlepšuje průnik roztoku do porézních vrstev předmětu. Kyselina fosforečná snižuje pH roztoku a aktivizuje železo pro reakci s taninem. Navíc kyselina fosforečná vytváří ze železem fosforečnan železnatý, který chrání železný povrch. **Rozpouštění roztoku lze urychlit jeho zahříváním.**

- Změřte pH roztoku, jeho hodnota by měla být okolo 2,2 až 2,4. Jestliže pH roztoku je vyšší jak pH 2,4, přidejte pár kapek kyseliny fosforečné.
- Roztok tanátu nanášejte na povrch železa pomocí jemných zubních kartáčků, pracujte v rukavicích. Nanáší se vždy jedna vrstva, která se nechá zaschnout a pak se aplikují další (alespoň čtyři nátěry).

#### Pasivace povrchu předmětu

##### Fosfátování

Předmět se ponoří do 3 % horké kyseliny fosforečné na dobu cca 2 – 3 min., po vyjmutí se osuší čistou bavlněnou látkou a dosuší v sušárně. Poté se povrch předmětu konzervuje.

##### Chromátování

Předmět se ponoří do 0,5 – 1 % vodného roztoku chromanů nebo dichromanů alkalických kovů, při teplotě 70 – 100 °C, po dobu 1 – 2 min. Předmět se vysuší a konzervuje.

#### Závěrečná konzervace na bázi organických povlaků

Závěrečná konzervace železných předmětů se provede nátěrem nebo ponorem vybranými konzervačními prostředky (laky, vosky, oleje, apod.).

Diskutujete výhody a nevýhody jednotlivých konzervačních prostředků vzhledem k jejich použití v exteriéru a interiéru, stavu poškození ošetřovaných předmětů a jejich údržby.

## Úloha č. 8: Zhotovení kopie pomocí galvanoplastiky

**Galvanoplastika** je metoda pořizování kopií, při které se do připravené formy, sejmuté z originálu, vylučuje pomocí stejnosměrného elektrického proudu z galvanické lázně skořepina kovu. V muzejnictví se galvanoplastika používá pro zhotovení kopií zejména drobnějších předmětů např. nábytkového kování, knižní spony, medaile apod.

### Příprava formy a zhotovení kopie

Formy se v minulosti připravovaly ze sádry, olova a jeho slitin, vosku nebo gutaperči. Dnes je nejrozšířenějším materiálem Lukopren. Je to silikonový kaučuk, který dokonale kopíruje povrch a tvar předmětu, ale je i pružný, snese i poněkud vyšší teplotu, než je pokojová a formy z něj vyrobené jsou mnohonásobně použitelné. Zvodivění lukoprenové formy se provádí jemným měděným práškem, který se na formu aplikuje měkkým štětcem a dokonale se zapracuje do povrchu formy.

Vlastní výroba měděné galvanokopie probíhá při pokojové teplotě v elektrolytické lázni. Elektrolytem je 20 % roztok síranu měďnatého v destilované vodě s přídavkem 16 ml koncentrované kyseliny sírové do 1 litru lázně a 10 ml/l čistého lihu. Lázeň je nutno po úplném rozpuštění přefiltrovat. Ke zhotovování galvanokopií je nutný měděný anodový plech, ze kterého se pomocí stejnosměrného elektrického proudu a elektrolytu přenáší ionty mědi na zvodivěnou formu (katodu) a zde vytváří kovovou (měděnou) kopii. Velikost anody a kopie je v poměru 1:1. Vzdálenost anody a katody v lázni je minimálně 150 mm. Doporučené hodnoty proudu jsou v rozmezí 2 až 2,7 A/dm<sup>2</sup>.

**Postup práce:** Použijte připravenou lukoprenovou formu (např. otisk medaile) pro zhotovení měděné kopie pomocí galvanoplastiky:

- Formu odmastěte a potřete práškovou mědí pomocí jemného štětce.
- Připravte dostatečné množství lázně – elektrolytu dle výše uvedeného návodu.
- Připravte dostatečně velkou nádobu např. skleněné akvárium.
- Formu společně s měděnou anodou umístěte dle připravené nádoby s elektrolytem a připojte ke zdroji el. proudu dle doporučených hodnot proudové hustoty.
- Sledujte proces vylučování mědi na katodě, především to, zda vyloučený kov rovnoměrně pokrývá celou plochu formy. Pokud tomu tak není, je nutno vypnout el. proud, vyjmout formu z lázně, opláchnout v destilované vodě, nevodivá místa znovu zvodivět a znovu pod proudem zavěsit do lázně. Tento proces neustále opakovat, až je celý povrch formy pokrytý rovnoměrnou vrstvou růžové mědi. Vyloučení dostatečné vrstvy kovu na anodě, tloušťky asi 0,2 – 0,3 mm, trvá přibližně 8 hodin.

### Poznámka

Po skončení elektrolýzy následuje vyjmutí kopie z formy včetně ostříhání a obroušení okrajů. Dále následuje povrchová úprava a to buď patinování či pokovení jiným kovem, např. zlacení, stříbření, mosazení apod. Celý proces zhotovení kopie pomocí galvanoplastiky nelze zvládnout během čtyřhodinového cvičení. Cílem cvičení je proto zejména příprava formy, elektrolytu a zapojení aparatury pro galvanoplastiku. Ukončení galvanoplastiky a následná povrchová úprava kopie bude provedena v následujícím cvičení.



## Úloha č. 9: Ošetření předmětů ze stříbra a jeho slitin

**Stříbrné předměty**, resp. slitiny stříbra a mědi, se vyskytují v muzejních sbírkách poměrně často – archeologické nálezy nebo historické a novodobé předměty (např. příbory, šperky aj.) U stříbra se vyskytují převážně dva typy koroze: sulfidová a chloridová. Ošetření těchto předmětů zahrnuje zejména průzkum, čištění a povrchovou úpravu.

**Pracovní postup:** Na vzorcích stříbrných předmětů proveďte jejich základní průzkum:

- Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).
- Zjistěte důležité znaky určující, zda se jedná o mincovní stříbro nebo postříbření (plátováním nebo galvanicky).
- Posuďte způsob zhotovení předmětu např. pájení, dutá místa apod..
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů. Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhnete vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Diskutujte možnosti čištění vzhledem k charakteru předmětů.
- Pod dohledem pedagoga aplikujte uvedené metody čištění a povrchové úpravy na předložených vzorcích stříbrných předmětů.

### Odstranění sulfidu stříbrného

#### *Mechanické čištění:*

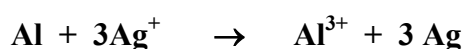
- Pro odstranění zejména slabších vrstev  $\text{Ag}_2\text{S}$  použijte komerční přípravky (pasty, vatu).
- Lešticí pastu lze připravit též z plavené křídly v destilované vodě s několika kapkami čpavku.
- Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

#### *Chemické čištění:*

- Pro chemické čištění se používá 5 – 15 % roztoky organických nebo anorganických kyselin (např. kyselina mravenčí, citronová nebo fosforečná).
- Pro čištění stříbra lze použít také nasycený roztok Chelatonu 3 za zvýšené teploty.
- Čištění a odmašťování stříbra se provádí ve vodném roztoku Chelatonu 3 v ultrazvukovém přístroji.
- Předmět by měl být ponořen v roztoku co nejméně; bezpečnější je ho aplikovat lokálně, pomocí vatových tampónů (zejména obsahuje-li předmět dutá místa apod.).
- Po očištění předmět důkladně opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

#### *Elektrochemická redukce:*

Stříbrný předmět se umístí společně s hliníkovou elektrodou do nádoby s 20 %  $\text{NaCO}_3$  a zahřívá se. Přičemž dochází k redukci iontů stříbra zpět na kov dle reakce:



- Po očištění předmět důkladně opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.
- Odstranění chloridu stříbrného

Pro odstranění AgCl se používá zředěný čpavek nebo 5 % roztok thiomocoviny s přidavkem detergentu.

### ***Katodická polarizace:***

Katodická polarizace se provádí v lázni 3% vodného roztoku NaHCO<sub>3</sub>, přičemž předmět je v lázni zapojen nejprve jako katoda. Anoda je z korozivzdorné oceli a proudovou hustotu je nutné nastavit na hodnotu přibližně 100 A/m<sup>2</sup>. Doba rozrušování korozních produktů je maximálně 1 minuta. Současně s polarizací dochází k vývoji vodíku a sulfanu, a proto je na závěr nutné předmět na cca 1-2 vteřiny zapojit ve stejné lázni jako anodu.

Zbytky rozrušených korozních vrstev se po ukončení katodické polarizace z povrchu předmětu snadno mechanicky odstraní pomocí komerčně dostupných čistících prostředků (čistící vata) nebo pomocí buničité vaty a oxidu hořečnatého.

***Pasivace:*** Chemická pasivace se provádí roztokem dusitanu sodného. Předměty se ponoří do 15 – 20 % vodného roztoku dusitanu sodného za laboratorní teploty na 20 min. Následuje oplach destilovanou vodou, vysušení a závěrečná konzervace.

***Závěrečná ochrana a konzervace:*** Černání stříbra lze minimalizovat obalením předmětu do hedvábného papíru (neobsahující síru) popř. do papíru nebo látky s obsahem inhibitoru a utěsněním do polyethylenového sáčku.

Lakování nebo voskování není příliš doporučováno pro závěrečnou konzervaci stříbra. Nicméně v případě vystavení předmětů je možné použít např. mikrokrystalický vosk.

## **Úloha č. 10: Ošetření předmětů ze mědi a jejich slitin - průzkum, stabilizace**

**Měď** sehrála důležitou roli ve vývoji lidstva. Předměty ze slitin mědi se vyskytují poměrně často v muzejních sbírkách (archeologické nálezy, mosazné součásti různých zařízení a přístrojů, hudební nástroje apod.), ale bývají také použity pro zhotovení uměleckých objektů vystavených v exteriéru. Podle charakteru prostředí se může u měděných předmětů projevit různý stupeň koroze, od nepatrných skvrn až po silnější korozní vrstvy. Konzervace předmětů může být prováděna za účelem zachování nebo odstranění patiny.

### **Pracovní postup**

Na předložených vzorcích různých předmětů ze slitin mědi (např. tombak, mosaz, bronz) proveďte jejich **základní průzkum**. Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).

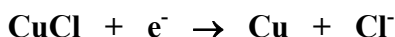
- Zjistěte důležité znaky vzhledem k druhu použité slitiny.
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů (ušlechtilá/neušlechtilá patina; bronzová nemoc). Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhnete vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Diskutujte možnosti čištění vzhledem k charakteru předmětů.
- Pod dohledem pedagoga aplikujte níže uvedené **metody konzervace** na předložených vzorcích měděných předmětů dle vyhodnocení provedeném v zadání.

### a) Elektrolytická redukce bronzových předmětů

Bronzové archeologické předměty bývají napadeny tzv. *bronzovou nemocí*. Příčinou tohoto poškození je chlorid měďný (nantokite), přítomný v korozních vrstvách, který vlivem kyslíku a vlhkosti oxiduje na chlorid měďnatý (paratakamite). Tento korozní produkt se projevuje jako šedo-zelené práškovité skvrny na povrchu kovu, způsobující poškození patiny a stimulující korozní proces, který vede až k úplné degradaci předmětu.



**Pracovní postup:** Redukce chloridu měďného probíhá dle schématu:



- Připravte elektrolyt 5 % seskvikarbonát sodný  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
- Změřte pH elektrolytu.
- Změřte koncentraci  $\text{Cl}^-$  v elektrolytu (např. potenciometricky pomocí chloridové iontové selektivní elektrody).
- Připravte vhodnou nádobu (např. akvárium) pro umístění elektrolytu a předmětu.
- Předmět zapojte na katodu; anodou je nerezový ocelový plech.
- Pomocí merkurosulfátové elektrody nastavte optimální elektrodotový potenciál katody (-0,74 V).
- Poznamenejte hodnoty proudu a napětí zdroje.
- Průběžně kontrolujte koncentraci  $\text{Cl}^-$  v elektrolytu. Pokud nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Stabilizace je ukončena při koncentraci  $\text{Cl}^-$  odpovídající čistému elektrolytu.
- Průběžně kontrolujte změnu zabarvení patiny.
- Po ukončení stabilizace je předmět vymýván v destilované vodě a vysušen v sušárně, následuje pasivace a povrchová úprava.
- Vyhodnoťte průběh stabilizace: množství odstraněných chloridů, barevné změny patiny.

#### **Poznámka**

Stabilizace bronzového předmětu trvá cca 1 týden, proto ukončení procesu stabilizace a jeho vyhodnocení bude provedeno v následujícím cvičení.

### b) Patinování mědi

Na měděné plíšky aplikujte vybrané patinovací roztoky pomocí štětečku, tampónu nebo hadříku, přičemž je nutné štěteček či tampón roztokem pouze lehce ovlhčit a roztok důkladně rozetřít. V případě nanášení silné vrstvy patinovacího roztoku a vzniku viditelných kapek na povrchu plíšku dojde k utvoření silné vrstvy patiny, která se však z povrchu kovu snadno stírá. Po nanesení roztoku nechte vrstvu zaschnout a po čase patinování opakujte, až se docílí žádaného odstínu patiny. Svá pozorování запиšte.

#### **Světle zelená patina na hnědém pozadí**

Dusičnan měďnatý	200 g	Aplikace:
Chlorid sodný	200 g	2x denně po 5 dní,
Voda	1 l	nanášení tamponem

#### **Modrozelená patina na světlehnědém pozadí, polomatná (2111)**

Octan měďnatý	20 g	Aplikace :
Chlorid amonný	35 g	za studena, několikrát denně
Voda	1 l	

### ***Zelená patina na šedohnědém pozadí, polomatná (2128)***

Dusičnan měďnatý	200 g	Aplikace:
Chlorid sodný	200 g	ponořením do vroucího roztoku
Voda	1 l	(30 minut)

### ***Modrozelená patina na hnědém pozadí, polomatná (2133)***

Síran amonný	105 g	Aplikace:
Síran měďnatý	3,5 g	2x denně po několik dní
Konc. amoniak	2 ml	
Voda	1 l	

## **Úloha č. 11: Ošetření předmětů ze mědi a jejich slitin – čištění, povrchová úprava**

### **Odstranění patiny**

- Na předložených vzorcích slitin mědi použijte níže uvedené metody čištění. Porovnejte účinnost jednotlivých chemických roztoků při odstraňování korozních vrstev.
- Známa metoda je založená na působení nasyceného vodného roztoku Chelatonu 3. Proces čištění se může urychlit vyšší teplotou lázně a mechanickým odstraňováním korozních vrstev pomocí silonového kartáčku.
- Masivní a pevné předměty je možné čistit v ultrazvukovém zařízení ve vodném roztoku Chelatonu 3 nebo ve zředěné kyselině fosforečné.
- Další metoda je založena na působení roztoku kyseliny citronové (cca 40 g/l).
- Pro čištění bronzů se používá také alkalická Rochellova sůl (50 g/l NaOH + 150 g/l vlnan draselno - sodný).
- Po čištění se předmět opláchně destilovanou vodou a vysuší se. Dále se aplikuje pasivace a závěrečná konzervace.

### **Stabilizace pomocí inhibitoru**

- Standardní postup stabilizace měděných předmětů spočívá v jejich ponoření do 3 % benzotriazolu (BTA) v ethylalkoholu za pokojové teploty na dobu cca 24 hodin (účinnost lze zvýšit aplikací za vakua).
- Předmět je poté opláchnut v ethylalkoholu a vysušen.
- Závěrečnou konzervaci lze provést lakem (např. 15 % Paraloid B 72 v ethylalkoholu) a včelím voskem.

### ***Poznámka***

BTA je karcinogenní látka, a proto je nutné při práci dodržovat příslušná bezpečnostní opatření (zabránit vdechování BTA ve formě prášku; používat ochranné rukavice při práci s roztokem atd).