

Pokročilé cvičení z chemie a metodik konzervování předmětů vyrobených z anorg. materiálů III

Jméno:		Hodnocení:	
Název studia:			
Datum:	Počet listů:	Datum:	Podpis:

Cvičení: **Elektrochemická redukce stříbrných předmětů**

Zadání:

Dokažte, že povrch zadaných předmětů je skutečně tvořen stříbrem. Vytvořte umělou korozní vrstvu sulfidu stříbrného na zadaných postříbřených předmětech. Pozorujte citlivost stříbra vůči sulfanu (H_2S). Za pomoci aparatury pro elektrolytickou redukci vyčistěte zadané stříbrné předměty ponorem a lokálně.

Úvod:

V konzervátorské praxi se setkáváme s potřebou obnovy původních povrchů hlavně u novodobých stříbrných předmětů. Stříbro je vysoce citlivé na přítomnost sulfanu, který mění charakteristický stříbrný povrch na nelesklou černou korozní vrstvu. Tato vrstva se dá jednoduše odstranit mechanicky nebo chemicky. Při takovém odstraňování však dochází k hmotnostním úbytkům stříbra, což hlavně u postříbřených předmětů může vést k trvalému poškození. Čištění za pomoci redukce zabraňuje hmotnostním úbytkům stříbra. Při elektrolytické redukci na rozdíl od chemické je proces lépe kontrolovatelný a reprodukovatelný. Tato metoda se tedy jeví jako nejvhodnější. Před konzervačním zásahem je nutné kvalitativně určit, zda se skutečně jedná o stříbrnou povrchovou úpravu. Pro nastavení vhodných parametrů redukce je dobrá kvalitativní analýza korozních produktů. Stříbro je citlivé také na chloridy a tvoří s nimi vzhledově podobné korozní produkty jako se sulfanem.

1. Příprava vzorků pro elektrolytickou redukci

- navrhnete způsob jednoduché identifikace stříbra na zadaných předmětech s ohledem na minimální destrukci předmětu

--

- navrhnete způsob laboratorní přípravy sulfanu a napište chemickou rovnici, popište možné zdroje sulfanu v muzejních podmínkách

--

- vystavte postříbřené předměty sulfanové atmosféře po dobu 15 minut při zvýšené teplotě (60°C), rozhodněte jaký vliv na rychlost reakce bude mít RV, jednoduše popište reaktivitu ušlechtilého stříbra vůči sulfanu (H₂S) chemickou rovnicí.

- kolorimetricky stanovte obsah chloridů v korozní vrstvě stříbrných předmětů, navrhnete další možnosti stanovení a jednoduché možnosti rozlišení sulfidové korozní vrstvy od chloridové korozní vrstvy.

2. Elektrolytická redukce

- navrhnete jednoduché schéma aparatury pro redukci stříbra:

- navrhnete povrchovou úpravu stříbrných předmětů a jejich uložení

Nastavení parametrů pro elektrolytickou redukci sulfidu stříbrného:

- **elektrolyt 5% roztok Na₂H(CO₃)₂**, množství roztoku podle velikosti předmětu- kontrola pH podle diagramů E-pH pro systém Ag-H₂O-S²⁻

- **katoda je redukováný předmět**, připevnění předmětu s ohledem na riziko mechanického poškození povrchu

- **anoda je titanová elektroda** nebo elektroda z nerezové oceli (inertní materiály), pracovní povrch anody by měl být větší než povrch redukováného předmětu s ohledem na tvar předmětu

- doporučená **proudová hustota je 100 A/m²** (přepočítat na plochu předmětu)

- pro redukci sulfidu stříbrného je zapotřebí potenciál **E = -0,75 V**,
potenciál přizpůsobíte použité referenční elektrodě (E_{ref.el.} = -320 mV)

- při nastavování hodnot aparatury je vhodné nejdříve používat vzorek z totožného materiálu jako je ošetřovaný předmět

POSTUP:

- zhotovte fotodokumentaci předmětů pro el. redukci
- dle návrhu vytvořte umělou sulfidovou korozní vrstvu na zadaných předmětech
- kvalitativně dokažte, že povrch předmětů je tvořen stříbrem
- stanovte obsah Cl^- kolorimetricky za pomoci kapesního kolorimetru HI 711 Total Chlorine dle návodu k přístroji.
- připravte aparaturu podle navrženého schématu
- připravte 1l roztoku elektrolytu 5% roztok $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2$,
- nastavte parametry redukce na stabilizovaném zdroji za pomoci Ag kuponu a potenciometru s referenční kalomelovou elektrodou, přítomnost S^{2-} výrazně snižuje životnost elektrody pro měření potenciálu, využijte samostatnou nádobu pro elektrodu s vodivým můstkem
- zapojte předmět jako katodu, je vhodné se přesvědčit o kvalitním el. kontaktu měřením odporu
- redukujte sulfidové korozní produkty dle zadaných parametrů, redukci ukončete na základě vizuálního pozorování
- předměty opláchněte demineralizovanou vodou a podle potřeby mechanicky dočistěte plavenou sádrou
- zhotovte fotodokumentaci předmětů po zásahu a navrhnete jejich povrchovou úpravu a uložení

Fotodokumentace:

Závěr:

--