

НЯКОИ АСПЕКТИ ОТ ПОЧИСТВАНЕТО И ЗАЩИТАТА НА МУЗЕЙНОТО СРЕБРО

ИВАН ЧОКОЕВ, АНТОНИНА КОСТОВА

Среброто наред със златото и медта е един от първите метали, открити и използвани от човечеството. В ония далечни времена всички те са били много по-разпространени по земната повърхност отколкото днес и това в голяма степен е улеснило тяхното ранно откриване. Но за разлика от златото среброто е било по-трудно добивано, тъй като рядко се е срещало в самородно състояние. Това все пак не се е оказало кой знае каква пречка за широкото му разпространение, тъй като то е било получавано сравнително лесно от сулфидните му руди.

Красивият вид на среброто, лекотата, с която се обработва, и голямата му корозионна устойчивост са го направили доста търсен материал още през четвъртото хилядолетие пр.н.е. Най-старото и най-голямо за онова време сребърно находище се е намирало в Кападокия - Източна Мала Азия. Особено много нараства производството му през античността, когато от лаврионските рудници на Атина само от края на VI в. до I в. пр.н.е. са били добити 77750 т сребро.¹

Едно от най-големите приложения на среброто в човешкото общество е било използването му като търговски еквивалент в развитието на стоково-паричните отношения. Под формата на слитъци и гривни то е било използвано за тази цел още в древен Вавилон и Асирия. А от VI в. пр.н.е., отначало в Лидия - Мала Азия, та чак до към средата на XX в., но вече по цял свят, от него най-усилено са били сечени кръгли маркирани парични знаци, наречени монети.

Другото голямо приложение на среброто е като ценна суровина в златарското производство. От този метал са били изковани най-различни култови съдове и вещи, но също и съдове, намерили място в бита - отначало на по-заможните слоеве на обществото. От XIII-XIV в. насетне се забелязва помасовото навлизане на среброто в човешкия бит. По това време в Западна Европа се появява сребърната лъжица, солницата, чашката, чинията, използвана отначало за фруктиера. През XVI-XVII в. на мода излезли вилицата, каните с похлупак, кафените и чаени сервизи, канделабрите². Но може би най-голямо

приложение среброто е намерило в изработването чрез различни техники на много и най-разнообразни накити: диадеми, прочелници, обеци, надушници, огърлици, верижки, гривни, пръстени, украшения за облеклото с функционална роля, като копчета, токи и др.

Големият добив на сребро, свързан с разработването на американските рудни залежи и произтичащото от това негово поевтиняване, от една страна, и, от друга, развитието на индустриалните методи за металодобив довели до масово навлизане на сребърните вещи в човешкото ежедневие през XVIII-XIX в. Може определено да се каже, че по това време и особено през XIX в. и по българските земи се забелязва широкото разпространение на сребърни изделия. Голям разцвет у нас през годините на Възраждането получава златарският занаят, чийто основен материал за обработка е било среброто. Това намира своето обяснение в замогването на българина по него време, в развития му естетически вкус, в склонността му към показване на добро материално състояние, в развитата благотворителност в полза на цялата българска общност. По това време много и красиви сребърни изделия са дарени на църкви и манастири, други украсяват къщите, а с трети се кичат жените от семейството.

Не малка част от тези златарски произведения, както и от навлезлите масово от чужбина сребърни промишлени изделия през втората половина на XIX в. и първите десетилетия на XX в. днес се намират в музейните фондове и експозиции. Попаднали веднъж в музеите, те естествено стават обект на консерваторски грижи и контрол.

Един от проблемите, свързани с консервацията на среброто, е отстраняването на черния слой сребърен сулфид от металната повърхност. От литературата са известни немалък брой методики за почистване на почерняло сребро, за които повечето автори твърдят, че прилагайки ги в своята практика, са получили много добри резултати. Но опитът показва, че нещата не стоят точно така. Оказва се, че едни методики са сполучливи, други не. Едни почистват много добре и високопробно, и нископробно сребро, а други само високопробно. Върху ефективността на методиките оказват влияние и повърхността на сребърния предмет, както и самите корозионни продукти. Например твърде често се наблюдават "упорити" тъмни петна, които не се премахват дори с полиране и много скоро след поредното почистване същите тези места бързо почерняват отново. Това налага експерименталното сравняване на отделните методики, за да се изберат най-добрите от тях. От друга страна, склонността на среброто към бързо потъмняване след поредно почистване поставя и въпроса за неговата защита от корозия и свързаното с нея правилно съхраняване на тези предмети.

За правилното консервиране и съхраняване на сребърните старини от съществено значение е и доброто познаване на самия процес на сулфидиране на среброто, на неговия механизъм, както и на различните фактори, влияещи върху скоростта на процеса.

Корозионната устойчивост на всеки един метал зависи най-вече от стандартния му електроден потенциал, от една страна, и, от друга, от способността му да образува повърхностен защитен слой /обикновено окисен/ след взаимодействие с някои химични съединения. Голямата химическа устойчивост на среброто се обяснява с мястото му в края на електроафинитетния ред на металите, което пък се определя от високия му стандартен електроден потенциал.³ Среброто не се съединява непосредствено с кислорода и затова се отнася към благородните метали. То не реагира и с неокислителните киселини.⁴ Но както е известно под въздействието на въздушната атмосфера сребърните изделия постепенно губят блясъка си и почерняват. Това се дължи на подчертаното сродство на среброто към сярата.⁵ В самото начало на процеса на сулфидирането върху сребърната повърхност се наблюдава появата на интерферентно оцветяване - воалиране в цветовете на дъгата, което след време потъмнява, преминава през зеленикавокафяв цвят, докато накрая се установи плътно черно оцветяване. Сулфидирането на среброто всъщност е разновидност корозия, но тъй като няма сероизни последствия за метала, обикновено се нарича потъмняване или почерняване на среброто.⁶ Образуването на сребърния сулфид върху сребърната повърхност се извършва в няколко междинни етапа, които можем да обединим в две основни групи: а/ процеси на границите - сулфиден слой-корозионна атмосфера и сулфиден слой-метал; б/ дифузионни процеси в самия сулфиден слой. Общата скорост на процеса се лимитира от най-бавно протичащия от изброените тук междинни етапи. Както показват направените многочислени експерименти, при достатъчно широко вариране на условията процесът на сулфидиране протича по параболичен закон - с увеличаването на дебелината на сулфидния слой скоростта на реакцията намалява. Това показва, че лимитиращ скоростта етап е този на дифузионните процеси в самия сулфиден слой.⁷

Установено е, че най-важните съставки на атмосферата, влияещи върху скоростта на сулфидиране на среброто освен сероводорода, са кислородът, серният двуокис и водните пари. За да се установи влиянието на всяка една от тях, различните изследователи са създавали изкуствени моделни системи, в които са променяли параметрите на един или няколко фактора при запазване постоянни стойностите на другите. Така проведените експерименти са дали възможност да се изучи задоволително кинетиката на корозията на среброто.

Изменението на концентрацията на основно действащия компонент - сероводорода, оказва влияние върху скоростта на сулфидиране само до една пределна, сравнително ниска негова концентрация, над която тази скорост не се влияе от по-нататъшно увеличаване на концентрацията. Това очевидно се дължи на ограничаването на скоростта на сулфидиране от дифузионните процеси в самия сулфиден филм.⁸

Дълго време се е смятало, че в отсъствието на влага не протича взаимодействие между среброто и сероводорода⁹, но с помощта на електронен микроскоп е доказано, че такова взаимодействие всъщност започва при температура 80 градуса С при задължителното присъствие на кислород.¹⁰

За да изследват влиянието на относителната влажност на средата върху скоростта на сулфидиране, Баклунд и сътрудници¹¹ използват изкуствена атмосфера, съдържаща 0,02 атм. сероводород, 0,1 атм. кислород и 0,38 атм. азот. Те са установили, че взаимодействие между сероводорода и среброто при наличие на следи от влага започва още при стайна температура. При увеличаването на относителната влажност от 0 до 30% скоростта на сулфидиране е нараствала равномерно. Този факт изследователите обясняват с постепенното запълване на неравностите по сребърната повърхност. При по-нататъшно увеличаване на относителната влажност от 30 до 75% скоростта е останала постоянна величина. При достигане на 75%-на влажност поради настъпилата капилярна кондензация на водните пари скоростта рязко е нараснала. Обяснението на този кинетичен скок се търси в строежа на сулфидния слой. В началото на капилярната кондензация рязко нараства броят на кристалните зародиши от сребърния сулфид, което довежда до силно увеличаване на сулфидната повърхност. Това от своя страна ускорява на нова сметка процеса на кондензация. Може да се каже, че рязкото повишаване на скоростта на сулфидиране при относителна влажност над 75% има автокаталитичен характер.¹² При изследването влиянието на влагата върху скоростта на сулфидиране при естествени условия е установено, че при концентрация на сероводорода във въздуха от порядъка на $2 \cdot 10^{-8}$ тази скорост нараства 8 пъти при изменение съдържанието на влага от 0,5 до 14 мм ж. ст. /т.е. изменение на относителната влажност на въздуха от около 2-3% до около 70% /¹³. В този случай може да се смята, че в края на експеримента при 70% влажност реакцията практически е протичала във водна фаза, тъй като например Дрот¹⁴ доказва, че скоростта на сулфидиране във воден разтвор е около 10 пъти по-голяма от тази в атмосфера с относителна влажност от 5 до 40% и съдържание на сероводород около 2%.

Не е изследвано от каква концентрация нататък на водните пари започва влиянието им върху процеса на сулфидиране. Все

пак известна яснота в този проблем внася изследването на Дрот¹⁵, който доказва, че при концентрация на сероводород от около 1% сулфидирането протича с еднаква скорост както при съдържание на водните пари от 0,2 мм ж.ст., така и при 0,002 мм ж.ст. /т.е. при относителна влажност 1% и съответно 0,01%/.

Рязкото повишаване на скоростта на сулфидиране на среброто при стойности на относителната влажност над 70-75% е най-вероятното обяснение за сравнително бързото и пълно почерняване на сребърните колекции във великотърновската археологическа експозиция, настъпило през зимата на 1990/91 г. От няколко години преди това сградата, в която се намира тази експозиция, буквално се "превземаше" от капилярната влага, а няколко повреди във водопровода на топлоинсталацията в непосредствена близост до археологическите зали допълнително увеличиха относителната влажност, която трайно се задържа над 75%. Освен това вероятно влияние е оказало и повишаването на съдържанието на серни съединения в атмосферата в музейната зала, идващо от самото повишаване на концентрацията на тези съединения в зимния градски въздух. Наличието на тези съединения се обяснява и с процесите на стареене на свързвателите, употребени при производството на изкуствените тъкани, използвани при направата на експозициите, както и от каучуковите лепила, приложени при аранжирането на самата експозиция. Вредното влияние на подобни лепила върху сребърните предмети в музейните експозиции е разгледано отдавна.¹⁶

Установено е, че присъствието на кислород е необходимо условие за протичане на процеса на сулфидиране на среброто. При прекратяване свободния достъп на кислорода до повърхността, върху която протича процесът, последният спира.¹⁷

Доказано е, че при естествени условия скоростта на образуване на сребърен сулфид зависи освен от концентрацията на сероводород, но и от тази на серния двуокис.¹⁸

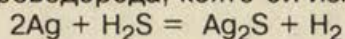
В процеса на корозия на среброто при естествени условия наред със сребърния сулфид върху повърхността му се образуват още и окиси, сулфати, а в някои случаи и хлориди. Но определено може да се каже, че още при една минимална концентрация на сероводород във въздуха от порядъка на / 0,6-33/ · 10⁻¹¹ мм ж.ст. избирателно протича процесът на сулфидиране пред този на окисляване.¹⁹

Върху скоростта на сулфидиране оказват влияние и примесите на други метали в сребърните сплави. Така например включването на мед забавя сулфидирането в разтвор на натриев сулфид.²⁰ Подобен ефект се получава при посипване на незначително количество никел върху сребърната повърхност. Следи от платина или паладий върху среброто, напротив,

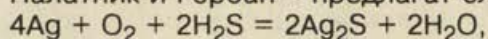
ускоряват процеса на сулфидиране. Подобен ефект се постига и с железен прах.²¹

Установено е, че полираната повърхност потъмнява по-бавно в сравнение с грапавата.²² Ако сребърната сплав съдържа компоненти, които увеличават твърдостта и, то и способността и за полиране се подобрява, а оттам и корозионната и устойчивост.²³ Във връзка с тези изводи може да се препоръча едно леко полиране с мека четка на повърхността на сребърните предмети по време на консервация.

Изучавайки механизма на сулфидиране на среброто, изследователите не са достигнали до твърди доказателства за протичане на една непосредствена реакция между среброто и сероводорода, която би изглеждала така:



Палатник и Горбан²⁴ предлагат следната схема на реакцията:



но трябва да се има предвид, че и тук протичащите процеси са представени твърде сумарно, без да са отразени междинните етапи.

Дрот²⁵ е доказал, че при температури под 93 градуса С кислородът оказва силно влияние върху скоростта на сулфидиране, като окислява сероводорода, адсорбиран върху сребърната повърхност, до сяра, серен двуокис и вода. Може да се обобщи, че сулфидирането на среброто е повърхностна реакция, в която участват както среброто и сероводородът, така и водата и кислородът и междинните продукти серен двуокис и сяра, а също и полученият сребърен сулфид в качеството си на катализатор на междинната реакция между сероводорода и серния двуокис.²⁶

След като разгледахме механизма на сулфидиране на среброто и различните фактори, влияещи върху скоростта на този процес, по-надолу ще се спрем на различните методи, които се прилагат за отстраняване на черния сулфиден слой.

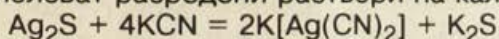
Най-общо тези методи могат да бъдат разделени на три основни групи: 1/такива, при които сулфидният филм се отстранява посредством механично полиране; 2/методи, базиращи се на свързването на среброто от сребърния сулфид с някакъв реактив и отстраняването му от сребърната повърхност; 3/такива, които се опират на редуцията на среброто от сребърния сулфид до метално сребро и запазването му за предмета, подложен на почистване.

Механичното почистване е първият познат начин за почистване на почерняло сребро. За тази цел могат да се използват специално приготвени пасти или готови търговски продукти и тъкани, обработени с много фини абразиви. Добре известно е, че скоро след полирането сребърната повърхност загубва своя характерен блясък и започва да потъмнява. Това от своя страна налага отново да се приложи почистващата процедура.

Постоянното отнемане на метал от сребърната повърхност при многократните механични третираня, което може да доведе и до загуба на подробности от релефа на предмета, е накарало някои консерватори логично да поставят въпроса дали въобще е необходимо премахването на черния сребърен сулфид от повърхността на музейните експонати. Още през 50-те години Плендърлейт препоръчва да се избягва полирането, като евентуално за по-трудните случаи дава една сравнително "по-мека" рецепта за механично третиране с мека кърпа и малко стеатит, който може да се направи на паста след като му се добави метилов алкохол и няколко капки амоняк.²⁷ И по-късно някои автори препоръчват употребата на тебешир и някои соли за полиране, но след като предметите са били третирани химически и са останали някои "по-упорити" петна.²⁸ Когато се прилагат механични методи за почистване, трябва винаги да се помни, че освен сребърен сулфид от предмета се отделя и метално сребро.

Постепенно механичното полиране на сребърните предмети е било изместено от химични методи за отстраняване на сребърния сулфид. И тук се предпочитат онези, които в най-малка степен отнемат метално сребро от сребърната повърхност.

Сребърният сулфид е практически неразтворим във вода, слабо се разтваря в амоняк или в тиосулфатите на алкалните метали, но пък азотната киселина и разтворите на цианидите на алкалните метали го разтварят напълно.²⁹ Тук трябва да се отбележи, че азотната киселина атакува не само сулфида, но и самото сребро, докато цианидите в по-малка степен взаимодействат със среброто. В промишлеността много често се използват разреждени разтвори на калиев или натриев цианид:



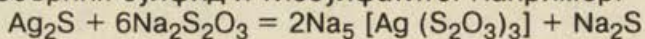
Цианидите свързват среброто от сребърния сулфид във водоразтворими комплекси и го отстраняват от сребърната повърхност.

Предлага се почистване с 10% разтвор на KCN, в който се потапят сребърните предмети. След изваждането им за пълното отстраняване на цианидите те трябва много добре да бъдат измити отначало в разтвор на натриева основа например, а след това обилно с течаща вода.³⁰

Използването на цианидните разтвори е твърде опасно за работещите с тях. Експлоатирането им е свързано със строго спазване на технологичната дисциплина, постоянно следене рН на разтворите, непрекъснато внимание да не попадне киселина в разтворите, отлично конструирана и работеща аспирационна инсталация. А накрая се явява и проблемът с отпадните разтвори. От гледна точка на безопасността на труда Плендърлейт³¹ предлага да не се използват цианидни разтвори, а сухи кристали на KCN, с които трябва да се обработи предварително

намокрената сребърна повърхност. Но и този начин на работа не е твърде сигурен и поради това трябва постоянно да се следи за присъствието на киселини и да се внимава да не попадне цианид върху кожата. Освен силната им токсичност друг факт, който допринася за отхвърлянето им от консервационната практика, е твърдението на някои изследователи, че след почистването с цианидни разтвори сребърната повърхност след време отново почернява поради образуването на сребърен цианид. Последният може лесно да се сбърка със сребърния сулфид, което би се отразило негативно върху правилния избор на почистваща методика.³²

Не малко методики се базират на взаимодействието между сребърния сулфид и тиосульфатите. Например:

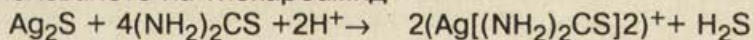


Но общо може да се каже, че резултатите не са много удовлетворителни и в края на процеса на почистване се налага и механично третиране. Например Стамболов и Мол използват като основно почистващо средство разтвор на натриев тиосулфат, а накрая за премахване на "упоритите" петна и тези, появили се непосредствено след почистването, препоръчват използването на полираща паста, приготвена на базата на стипца, винен камък и креда.³³ Подкиселен разтвор на амониев тиосулфат е бил използван за почистване на потъмнели дагеротипи³⁴, но резултатите не са били много успешни.³⁵

За почистване на потъмняло сребро Никитин³⁶ предлага използването на концентрирани разтвори на натриев тиосулфат. В случая се прави каша от тиосульфата с малко вода, която се нанася върху сребърната повърхност. След известно време тиосулфатът заедно с разтворения в него сребърен сулфид се отстранява от предмета с помощта на меко парцалче.

Установено е, че сребърният сулфид и сребърният окис могат да се отстранят от сребърната повърхност и с помощта на комплексон-III. 10% негов разтвор реагира с окиса и сулфида на среброто, в това число и със сулфидите на металите, влизащи в състава на сребърните сплави, но не взаимодействат със самите метали.³⁷

Завършвайки прегледа на химичните методи, при които почистването на сребърните предмети се базира на отстраняването на свързаното сребро от металната повърхност, трябва да се каже, че много добри резултати са получени при използването на тиокарбамид³⁸.



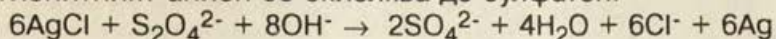
Препоръчва се добавянето на нейногенно повърхностно активно вещество /ПАВ/ - омокрител, и на етилов алкохол към почистващия разтвор.³⁹ А повечето методики препоръчват и подкиселяване на разтвора със солна, мравчена, но най-вече с фосфорна киселина.⁴⁰

При химическото отстраняване на сребърния сулфид подобно на механичното се засяга и част от металното сребро, макар и в много по-малка степен, а съществуват и реактиви, като комплексона например, които при определени условия на практика реагират само със среброто в съединено състояние, но не и с металното сребро. Но и тези много добри резултати не са задоволили изискванията на някои консерватори и те са приложили някои редукиционни методики, при които загубата на свързаното сребро се свежда до минимум, тъй като се редуцира и остава, а не се изважда под формата на метални комплекси в разтвора.

Един от първите редукиционни методи, приложен в консервационната практика, е този на електрохимичната редукция. Сребърният предмет, който ще се почиства, се поставя в контакт с цинк или алуминий и се залива с 5%-ен разтвор на натриева основа. Цинкът или алуминият съответно взаимодейства с натриевата основа, при което се отделя водород. Последният от своя страна редуцира среброто от сребърния сулфид до метално сребро.⁴¹

За почистване на почерняло сребро отдавна се използва и електролизата с постоянен ток при режим напрежение 12V и сила около 1A/дм². Като електролит обикновено се препоръчва 5%-ен разтвор на натриева основа. Сребърният предмет се поставя на катода, където среброто от корозионните продукти се редуцира до метално сребро. Като анод може да се използва неръждаема стомана. Плещърлейт препоръчва и мравчена киселина като електролит⁴², но други изследователи по-късно достигат до извода, че е по-добре за електролит да се използва натриева основа отколкото мравчена киселина.⁴³

Един твърде ефективен редукиционен метод, използващ натриев дитионит /Na₂S₂O₄/ предлагат Маклойд и Норд⁴⁴. Те са успели да редуцират среброто от напълно минерализирания релеф на сребърни монети, извадени от морското дъно, и по този начин освен че са го запазили, те са и възвърнали предишния му вид. Монетите са били третирани в продължение на една седмица с разтвор, съдържащ 5% натриев дитионит и 4% натриева основа. Дитионитът е реагирал количествено с всички корозионни продукти, намиращи се върху металното ядро - сулфиди, хлориди, бромиди. Всички реакции са от типа на тази между натриевия дитионит и сребърния хлорид, в която дитионитният анион се окислява до сулфатен:



След третирането сивата прахообразна маса, утаила се върху редуцираната сребърна повърхност, е била премахната с помощта на четка с мек косъм. При огледа и под сканиращ електронен микроскоп не са били открити следи от хлориди, бромиди и сулфиди. В хода на избиране на метод за почистване

на тези монети авторите са отхвърлили електрохимичната редукция с цинк и натриева основа поради непълното отстраняване на сулфидите, както и поради сравнително големите разходи на средства, труд и време. Електролизата също не е била одобрена, тъй като, от една страна, находката от монети е била твърде голяма и това би довело до огромна загуба на време, а от друга страна, поради факта че отделящият се водород при електролизата много често е причинявал разрушаване на повърхностния слой на монетите.

Рао и сътрудници⁴⁵ използват хидразинхидрат $/\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/$ за редукция на посребрени медни монети. Известно е, че хидразинът е силен редуктор, но е и много силна отрова⁴⁶, което пък поставя под въпрос евентуалната му употреба в консервационната практика.

Редукция на среброто от сребърния сулфид може да се осъществи и при нагряване над 260 градуса С във водородна атмосфера.⁴⁷

За почистване на почернели дагеротипи е бил разработен метод за редукция на среброто с помощта на водородна плазма. За целта дагеротипът се поставя във водородна атмосфера между два електрода или пък самият предмет служи за един от електродите. Между електродите се пропуска ток с напрежение 300-400V и сила 10mA. Токът йонизира водорода и така получената водородна плазма редуцира среброто от сребърния сулфид.⁴⁸

И накрая можем да споменем, че почерняването на среброто може да се премахне чрез нагряване до температура 400 градуса С, тъй като при тази температура сребърният сулфид се разлага.⁴⁹

Известно е, че златарите не са работили с чисто сребро, а с неговите сплави. Среброто е било сплавяно най-вече с медта /тук не става въпрос за сплавите между златото и среброто/. Това се е налагало, за да се повиши износоустойчивостта на среброто и за да стане то по-удобно за работа /чистото сребро е много мек метал/. От друга страна, голямата разлика между цените на двата метала е карала златарите по чисто икономически причини да повишават медното съдържание в сребърните сплави, като доста често то е достигало до 50%. Почистените повърхности на сребърните предмети, направени от такива нископробни сплави, доста често имат твърде неугледен вид. И по цвят, и по блясък доста се различават от вида на високопробното сребро, отличаващо се със своя типичен топъл блясък и характерен цвят.

За да придобие красив външен вид, нископробното сребро може да бъде подложено на процеса "избелване". При него предметът се третира така, че да намалее съдържанието на мед в повърхностния му слой, т.е. този слой се обогатява на сребро.

За тази цел сребърните изделия се нагряват при 600 градуса С до покриването на повърхността им с медни окиси. След охлаждане окисите се разтварят в 10%-ен разтвор на сярна киселина при обикновена температура /над 70 градуса С сярната киселина започва да разтваря среброто/. Този метод за избелване на среброто е бил широко прилаган от златарите в миналото. Днес се прилагат предимно химични методи за избелване. Например обработването с 10%-ен разтвор на сярна киселина с прибавяне на окислител /примерно калиев перманганат/⁵⁰. В този случай калиевият перманганат окислява медта от повърхността на предмета, а получените медни окиси се разтварят от сярната киселина.

Освен почистването другият голям проблем на консервацията на среброто е неговата защита от корозия. Много методи за антикорозионна защита на среброто, които са се натрупали през годините, според Никитин могат да се разделят на две основни групи⁵¹:

1. Създаване на защитни условия за предпазване на сребърните изделия от почерняване.

2. Създаване на защитен слой върху сребърните изделия.

Чрез първата група методи среброто се защитава индиректно, като за целта се използват вещества за пропиване на: опаковъчна хартия за съхранение на сребърните предмети; експозиционни тъкани за музейните витрини, в които ще се излага среброто; филтри, през които минава външният въздух, влизащ във витрините. Освен това се препоръчва сребърните повърхности да нямат пряк допир с така обработените материали, за да не се получи взаимодействие между среброто и реагиралата с предпазващите материали сяра.⁵² Препоръчва се хартията да бъде обработена с 2-3%-ен разтвор на меден или кадмиев ацетат. Тези соли адсорбират сероводорода и по този начин предотвратяват реакцията между него и среброто. При експериментирането се е оказало, че тази антикорозионна хартия е 10-20 пъти по-ефективна като защитно средство от непропитата хартия.⁵³

От своя страна методите за защита на среброто, при които върху повърхността му се създава антикорозионен слой, могат да се разделят на четири групи⁵⁴:

1. Покриване на повърхността на среброто с корозионно устойчиви метали.

2. Пасивиране в разтвори на неорганични соли.

3. Инхибиране на сребърната повърхност с помощта на високомолекулни серо- или азотсъдържащи органични съединения.

4. Покриване с полимерен филм.

Тъй като полученият след почистване и стабилизиране вид на музейния предмет не бива да се изменя, много добре трябва да се обмислят и подберат практически методите, които бихме приложили за една евентуална антикорозионна защита на

сребърната повърхност. Поради тези съображения не можем да се възползваме от възможностите, които предлага първата група методи, въпреки че при тях гаранциите за трайна защита са най-големи.

Втората група методи за защита на среброто, базираща се на пасивиране в разтвори на неорганични соли, от своя страна могат да бъдат разделени на три подгрупи⁵⁵:

- 1/ химични
- 2/ електрохимични, използващи плътност на тока по-голяма от $0,5\text{A}/\text{dm}^2$
- 3/ катафорезни, използващи малки плътности на тока от порядъка на $5-10\text{mA}/\text{dm}^2$.

За консервацията на музейното сребро интерес евентуално могат да представляват най-вече методите, включени в първите две подгрупи, тъй като катафорезният метод всъщност представлява подобрен начин за посребряване, при който заедно със среброто върху металната повърхност се отлагат и окиси на металите от II-V група на периодичната система, които защитават от корозия отложеното сребро.⁵⁶

При използването на химични методи защитното покритие се получава в разтвори на шествалентния хром или на алкални разтвори на оловни соли. Сравнителните експерименти са показали, че по-ефективни са разтворите, приготвени на базата на съединенията на хрома - най-вече хромов анхидрид. За съжаление при повишаване на концентрацията на хромовия анхидрид с цел увеличаване на корозионната устойчивост на получения защитен филм сребърните повърхности започват да жълтеят.⁵⁷

Днес все по-голямо разпространение получават методите, основаващи се на електрохимичното обработване на среброто в разтвори на калиев хромат. Те са евтини и лесно се прилагат. Електрохимичният метод на хроматна обработка значително превъзхожда по ефективност химичните методи и дава възможност да се получават по-дебели и по-трайни защитни покрития. Те имат добро сцепление със сребърната повърхност и голяма устойчивост срещу сулфидиране. Тези покрития намаляват коефициента на отразяване само с 2-3%⁵⁸. Като техен недостатък авторите посочват сравнително лесното им механично износване.

Широко разпространение са получили и методите за защита на среброто от корозия, използващи серо- или азотсъдържащи съединения. При тях защитният ефект се получава в резултат на хемосорбцията между тези съединения и сребърната повърхност. Посредством серните или азотни атоми тези съединения образуват комплекси със среброто, които покриват сребърната повърхност и я защитават от окръжаващата я реакционно-способна среда.

Един от най-обикновените серосъдържащи инхибитори на корозия е тиокарбамидът. Той обикновено се използва във воден или спиртен разтвор.⁵⁹ В патентната литература за защита на сребро често се цитира 2-меркаптобензотиазолът - $C_7H_5NS_2$, познат още под името каптакс. Но за съжаление при него подобър защитен ефект се наблюдава в изкуствена отколкото в естествена атмосфера. Явно е, че в случая полученото между среброто и каптакса съединение в естествени условия се разрушава много по-лесно отколкото в изкуствени.⁶⁰ Други най-често срещани високомолекулни серосъдържащи съединения в патентите за защита на сребро са тези с обща формула $HS(CH_2)_nCOOR$, меркаптите на тежките метали $(C_nH_{2n+1}S)_mM$, тиокарбоновите киселини с брой на атомите във въглеродната верига над 12 и др. За тези съединения се предполага, че тиогрупите образуват със сребърните йони трайни комплекси, които в плътен монослой заемат металната повърхност. Тези комплекси са неразтворими както във вода, така и в много органични разтворители, а освен това са и механически сравнително устойчиви.⁶¹

Друга част от методите за защита на среброто чрез хемосорбция се базира на употребата на производни на азотсъдържащи хетероциклени органични съединения. Много добри резултати например са получени при използването на производните на висшите пиридинови основи, запазващи непроменен външния вид на сребърните предмети за период от шест месеца.⁶²

Бензотриазолът /ВТА/ - $C_6H_5N_3$, познат и като силвон, още в края на 30-те години е предложен като реагент за количествено определяне на мед, сребро и други поради свойството си да образува трайни комплекси с тях.⁶³ Това негово качество е привлякло вниманието на изследователите на корозионните процеси и в следващите десетилетия започва използването му като индустриален инхибитор за мед и медни сплави. През 1967 г. Мадсън⁶⁴ го прилага и в консервацията на музеен бронз. По-късно ВТА е използван и като инхибитор за сребро.⁶⁵ ВТА се разтваря в хлороформ, спирт, бензол, а е по-слабо разтворим във вода, като наситеният му воден разтвор има концентрация около 2%. В консервацията на сребро някои препоръчват за работа 1%-ен разтвор на ВТА в етилов алкохол.⁶⁶ Само третирането с ВТА не е така ефикасно, както комбинирането му с едно последващо покриване на предмета с полимерен лак.⁶⁷ Един проблем, който отдавна вълнува изследователите, е токсичността на ВТА. За един 15-годишен период от време до 1974 г. няма известия за никакви заболявания, дължащи се на него, сред работещите с този инхибитор. Лабораторните изследвания с животни са показали, че ВТА е умерено токсичен, но е възможно конфигурацията С-азолна група да има

канцерогенно действие. Това налага да се взимат определени предпазни мерки при работа с бензотриазола. Да се внимава да не се вдишва от ВТА на прах и от изпаренията на работния разтвор и тези по време на съхнене на третирания предмет. Да се внимава да не попадне от разтвора на ВТА върху кожата. Да се попиват капките от този разтвор, попаднали върху работния плот.⁶⁸

Във връзка с развитието на електронната промишленост отдавна се използват различни покривни лакове за защита на сребърни и посребрени изделия. За приготвянето им се използват различни епоксидни смоли, синтетичен церезин, полистирол, силициевоорганични високомолекулни съединения и др. Тези лакове сравнително добре защитават сребърните повърхности, но в същото време влошават естетическия им вид. Използването на разтвори на полимери за получаването на защитни покрития отдавна е навлязло и в консервацията на музейни ценности. Слабите страни на това приложение на полимерните покрития са изяснени от В. Инкова.⁶⁹ Поради факта, че полимерното покритие има мрежеста структура ефикасна изолация се получава, когато покритието има дебелина над т.н. критична за всеки един полимер. Последната е функция от химическия състав и структурата на самия полимер, от свойствата на разтворителя и от грапавостта на металната повърхност, която ще се покрива. На практика в промишлени условия безпористост на покритието се постига чрез трислойни покрития, но в консервационната практика поради естетически съображения /незабележимост на покритието/ се нанасят най-вече еднослойни или двуслойни, които имат сравнително големи пори, а оттам и висока паропроницаемост.

Специално за покриването на среброто с полимерен защитен филм Плендърлейт⁷⁰ през 50-те години предлага поливинилацетатни и полиметакрилатни лакове. През следващите десетилетия са проведени редица изследвания на различни полимерни материали с цел подбиране на най-подходящите от тях за приложение в консервацията на метал и в частност на сребро. След сравняването на защитните свойства на полимерни покрития върху сребърни предмети, получени от нитроцелулоза, полиметилметакрилат - Паралоид В-72 и поливинилацетат, Де Уайт⁷¹ препоръчва използването на Паралоид В-72 или на поливинилацетат, а ако предметът се излага на по-неблагоприятната атмосфера, по-добре е да се използва поливинилацетатът. Други препоръчват комбинирани лакове от Паралоид и поливинилацетат. Трябва да се има и предвид и доказаното вредно влияние на поливинилацетатните лепила върху оловото.⁷²

И на края на този преглед трябва да кажем, че въпреки голямото многообразие на предлаганите методи за защита

досега не е намерен ефективен начин за защита на среброто от потъмняване.

Както вече казахме, една от основните задачи бе експериментално да сравним отделните методики за отстраняване на сребърния сулфид от металната повърхност с цел да се подберат онези от тях, които най-ефективно отстраняват сулфида, причиняват най-малки загуби на сребърната повърхност и химикалите, използвани при тези процеси, да не водят след време до влошаване състоянието на почистения предмет. От съществено значение е съобразяването с условията за безопасен труд, а също разхода на време и труд.

С цел резултатите от отделните експерименти да са сравними се налагаше да се работи с еднакви опитни образци. За такива използвахме сребърни монети, сечени през периода на Третото българско царство. Използваните за опитите монети бяха с номинална стойност от 50 ст., 1 и 2 лв. и емисии от 1882 до 1913 г. със състав на сплавта 83,5% сребро и 17,5% мед /т.е. сребро проба 835/ и с номинална стойност от 20, 50 и 100 лв., емисии от 1930, 1934 и 1937 г., със състав 50% сребро, 40% мед, 5% никел и 5% цинк /т.е. сребро проба 500/.⁷³ Използването на монети от ново време има доста предимства: гарантиран еднакъв състав на монетите от отделните емисии; възможност за работа с различни по състав емисии; практически неограничен брой опитни образци, както и обстоятелството, че трудните за почистване места по монетите - гуртът с неговите насечки и надписи се явява един допълнителен тест за ефективността на почистващите разтвори. Освен това проба 500 и проба 835 очертават долната и горната граница на съдържанието на сребро в сребърните сплави на старите майстори.⁷⁴

За опитни образци бяха подбрани тези монети, които при тестване с воден разтвор на натриев сулфид бързо почерняха. За да не се получи влияние на почистващия агент върху по-нататъшния ход на опитите, монетите бяха почистени механично и след това доведени до еднаква степен на почерняване с помощта на натриев сулфид. Така подготвени монетите опитни образци бяха използвани по-нататък при сравняването на методиките. Всяка отделна методика беше приложена върху 3-4 монети с проба 835 и още толкова с проба 500.

Поради описаните вече недостатъци механичното почистване отпадна от експеримента. Също така не бе включена в опитното сравняване на почистващите методики редуцията с водородна плазма поради специалната апаратура, която се изисква. Тъй като цианидите и хидразинхидратът са силно токсични, методиките, базиращи се на тяхното присъствие в почистващите разтвори, също не бяха включени.

Опити с натриев тиосулфат. В 10%-ен разтвор монетите престояха около 16 часа. След изваждането от разтвора сивееха. Наложиха се механично почистване, но и след него се виждаха по-

тъмни петна /особено по гурта/ и при двата вида сплави. По-добри резултати се получиха при използването на 30%-ен разтвор и с кашица от натриев тиосулфат. Например пробите с 30%-ен разтвор след 24 часа показаха видимо просветляване, но отделни леки петна останаха и след още 3 денонощия. Най-"упорити" останаха петната по повърхността на поупотребяваните /по-изтрити/ монети от проба 500.

Опити с Комплексон III. След 16 часа престой в 10%-ен разтвор се почувства слабо просветление. По-добри резултати се получават, ако разтворът постоянно се подменя и леко подгрява. Може да се каже, че добре се почистиха и монетите с ниско съдържание на сребро, но, общо взето, действието на този реактив е много бавно. Особено изостава почистването на гурта.

Опити с тиокарбамид. В основни линии тук методиките могат да се разделят на две основни групи. Едни, които използват подкиселяването на работния разтвор със солна, мравчена или фосфорна киселина, и други, които не използват подкиселяване. От втората група експериментирахме с разтвора, предложен от Никитин⁷⁵:

- 1/тиокарбамид - 8-8,5%
- 2/етиллов алкохол - 6-6,5%
- 3/нейоногенно ПАВ - 0,5%-1%,
а от първата група с този на Стамболов:
- 1/тиокарбамид - 8,5%
- 2/фосфорна киселина - 5%
- 3/нейоногенно ПАВ - 0,5%

Като ПАВ използвахме сапонин, който е природен гликозид и също е нейоногенен.⁷⁷

При третирането с първия разтвор в зависимост от степента на корозия и вида на сулфидния филм процесът на почистване може да трае от петнадесетина минути до няколко часа / особено на гурта/. Много време е необходимо например когато сулфидният филм е фин и дребнозърнест. С втория разтвор отстраняването на корозионните продукти се извършва за 10-15 минути, включително и на тези върху гурта. Видът на почиствените монети и по едната, и по другата методика бе много добър. Същото важи още и за ниско, и за високопробното сребро. Разликата се състоеше само в бързината на действие. Всъщност за да се установят разликите между двете методики, бяха проведени допълнителни опити с различна степен на почерняване на пробите. Именно от тях установихме, че разтворът без подкиселяване може да почисти добре пробите до няколко часа, а подкиселеният независимо от степента на почерняване - за 10-15 минути.

Опити с електрохимична редуция. Монетите бяха обвити в алуминиево фолио и поставени в 5%-ен разтвор на натриева основа. След разтварянето на фолиото металната повърхност се почистваше с мека четка, отново се обвиваше във фолио и

поставяше в алкалния разтвор. Тези процедури се повтаряха многократно до пълното отстраняване на сулфида. След много време и труд може да се каже, че резултатите бяха задоволителни за високопробното сребро.

Опити с електролиза. Предметът, предназначен за почистване, се поставяше на катода. Работеше се с постоянен ток с напрежение 12V и сила 1A/дм², а като електролит използвахме 5%-ен разтвор на натриева основа. След електролиза от около 15-20 минути черните напластявания се изгубваха, но повърхността оставаше тъмна на нископробното сребро, а на високопробното на места изглеждаше воалирала. За получаване на хубав вид накрая се налагаше леко механично полиране.

Опити с натриев дитионит. Беше изпробвана методиката на Маклойд и Норд⁷⁸, при която предметите се обработват с разтвор, съдържащ 4% натриева основа и 5% натриев дитионит. Тъй като дитионитът много лесно се окислява, работихме със затворен съд. Пробите, престояли 24 часа в този разтвор, не показаха никаква осезателна промяна, почти същото положение се запази и след още 24 часа. Но тази скорост всъщност беше нормална, тъй като авторите на методиката посочват, че процесът е траял 1 седмица. Последното ни накара да потърсим такова изменение, което би съкратило времето за почистване. Изпробваната от нас кашица от натриев дитионит даде много добри резултати само за 10-15 минути. В по-нататъшните ни опити същите такива резултати откъм качество на почистването и скорост на действие даде и концентрираният разтвор на дитионит - около 25-30%. Този разтвор е с много добро действие както за високо, така и за нископробното сребро. За тези 10-15 минути и гуртът на монетите се почиства със същата ефективност както и гладките повърхности. Нископробното сребро след редуцицията леко тъмнееше, което се отстрани лесно с мека четка под течаща вода. Повърхността на монетите след третиране с дитионит имаше много хубав сребърен вид, но стоеше матова. За получаването на блясък използвахме четка с мек косъм.

От проведеното експериментално сравняване на различните методики за почистване на сребро от сребърен сулфид може определено да се каже, че комплексно погледнато най-добри се оказаха тези, които се базират на тиокарбамида или натриевия дитионит. Освен това трудно се откриват никакви съществени отлики в крайните резултати при използването на единия или другия химикал. Разликата е по-скоро в химизма на взаимодействие между сребърния йон и единия или другия реактив. Докато почистването на сребърната повърхност от сребърния сулфид с помощта на тиокарбамид се базира на комплексобразуване между сребърния йон и тиокарбамида и отстраняване на металното сребро, то при дитионита почистването се дължи на редуцирането на химически

реагиралото сребро от сребърната повърхност до метално сребро. Последното в голямата си част се запазва за предмета, в което се състои и предимството на този метод. И двата метода могат с успех да се прилагат и за ниско, и за високопробно сребро.

Друга задача, която си поставихме, беше опитното сравняване на разтворите за избелване на среброто. Никитин⁷⁹ предлага два разтвора. Единият съдържа 10% сярна киселина и прибавка на калиев перманганат, а другият - 10% калиев бисулфат. Тъй като за първия разтвор не е посочено количеството на прибавката от калиев перманганат, ние се спряхме на 1%, така че работният разтвор съдържаеше 10% сярна киселина и 1% калиев перманганат. За втория избелващ разтвор вместо калиев бисулфат използвахме натриев бисулфат, което по същество няма никакво определящо значение. Разтворът, съдържащ сярна киселина, показва много добри резултати. Повърхността на третирания предмет имаше вид, близък до този на високопробно матово сребро. След механично третиране с четка с мек косъм среброто добиваше приятна мека бляскавина. С втория разтвор, този съдържащ 10% натриев бисулфат, също се получиха задоволителни резултати, но по-бавно и не с това качество. Ние експериментирахме и с трети разтвор, като към 10%-ния разтвор на натриев бисулфат прибавихме и 1% калиев перманганат. Получените резултати превъзхождаха тези от опита с разтвора, съдържащ сярна киселина. Процесът на избелване може да се контролира чрез времето на престоя на предмета в работния разтвор.

Както бе вече казано, среброто в музейната консервационна практика се защитава от корозия най-вече чрез обработване с инхибиторни разтвори на повърхността, както и на нанасяне на защитни лакови покрития. Използва се и пропиване с някои реактиви на опаковъчната хартия за съхраняване на среброто и на музейните тъкани от витрините. Ние решихме опитно да сравним няколко методики за получаване на защитен филм върху сребърната повърхност чрез обработка в разтвори, съдържащи хроматни соли с цел да ги приложим в музейната консервация на сребро. За тази цел бяха изпитани две методики за химично пасивиране и една за електролизно.

По първата използвахме 1%-ен разтвор на калиев бихромат, който с помощта на хромен триокис се поддържа при $\text{pH} = 3,0 - 4,5$. Процесът на пасивиране продължи около 20 минути при температура на разтвора 18-20 градуса С и постоянното му разбъркване.⁸⁰

Съставът на втория пасивиращ разтвор се състои от 1 г/л хромен триокис и 6 г/л нейноногенен ПАВ - сапонин. Температурата на работния разтвор бе около 100 градуса С /до началото на кипене/, а продължителността на работа 15 минути.⁸¹

За електролизата бе използван разтвор, съдържащ 120 г/л калиев хромат, 1,5 г/л натриев карбонат. Стойностите на рН се поддържаха в границите 8 - 9. Процесът се извършваше при температура 18-20 градуса С в съд от неръждаема стомана, чиито бордове служеха за анод. На катода се закачаше сребърната монета и електролизният процес се осъществяваше при сила на тока $4\text{A}/\text{dm}^2$ за около 15 минути.⁸² В литературата за същия работен разтвор някои автори препоръчват катодна обработка при друга сила на тока и съответно продължителност на процеса, като силата на тока и продължителността на работа са в обратно пропорционална зависимост. За работа при режим на тока $1\text{A}/\text{dm}^2$ се препоръчва обработка от 35 минути, а при $3\text{A}/\text{dm}^2$ - 20 минути.

За да се избегне едно евентуално влияние на химическото почистване върху експерименталните изследвания на защитните покрития, почистването на сребърната повърхност се извършваше посредством механическо третиране. Непосредствено преди хроматните обработки сребърната повърхност се активираше с разредена сярна киселина. Самото изпитване на антикорозионната защита може да се извърши както в газова, така и във водна изкуствена среда. А тъй като във водна реакцията на сулфидиране протича около 10 пъти по-бързо отколкото в газова, то и времето на опита ще се съкрати значително. От друга страна, ако сме си поставили за цел да открием и най-малките различия в корозионното поведение на изпитваните образци, по-добре е да се работи в газова среда, в която както казахме процесите протичат много по-бавно. В литературата за изпитванията на защитните покрития има данни за използването най-вече на водни разтвори на натриев или калиев сулфид вменящи се концентрации от 0,3 до 10% за различните методики. За нашия експеримент ние използвахме винаги пряко приготвен 2%-ен воден разтвор на натриев сулфид.

Спряхме се на използването на воден разтвор, тъй като той води най-бързо до решението на нашата задача да установим чрез сравняване кое защитно покритие осигурява по-продължителна качествена протекция срещу сулфидиране на сребърните повърхности. Все пак трябва да се отбележи, че ускорените изпитвания в изкуствени условия са необходими, за да ни ориентират в ефективността на различните покрития, особено при сравняването им, но в същото време те имитират само донякъде реалните условия и поради това само отчасти заменят онова, което се установява след продължителни наблюдения в условията на музейните експозиции и фондове.

За да се направи сравнение между защитено и незащитено сребро, в сулфидния разтвор бяха изпитани монети без защитно покритие веднага след тяхното механическо почистване. Тези монети почерняха изцяло и плътно само за 15-20 секунди.

Защитените монети посредством разтвора, съдържащ калиев бихромат, след 1 минута престой в сулфидния разтвор започнаха леко да жълтеят, а тези, обработени с разтвора, съдържащ хромов анхидрит - след 5 минути. Монетите, подложени на електролизна защита, не промениха вида си в продължение на 4 часа, след което се получи лек воал по периферията. Последният се запази в продължение на още няколко часа.

От горните резултати се налага изводът, че получената защита по електролизен път е много по-добра отколкото тази, получена само чрез химическо третиране.

Тук трябва да се каже, че в промишлеността се извършват по стандарт 15-минутни изпитания на получените защитни покрития в 2%-ен воден разтвор на калиев сулфид.⁸⁴ Това се прави с цел да се гарантира доброто качество на тези покрития. Качеството може да се влоши поради не добре почистени и активирани предмети, изтощени разтвори, лош контакт и промени в режима на тока по време на работа и други подобни фактори.

По-долу отбелязваме по-важните моменти от консервацията на почерняло музейно сребро /неархеологическо/.

При първоначалната обработка на предметите може да се наложи обезмасляването им, а при някои, църковните например, и отделянето на восъци, естествени смоли и други подобни, които обикновено се разтварят в боров терпентин. Самото почистване на почернелите сребърни изделия може да се извърши или с тиокарбамид, или с дитионит в зависимост от конкретния случай, а може да се приложат и двете методики. Ако консервираният предмет е направен от нископробно сребро и видът му след почистване е неугледен, със сив цвят и студен блясък, ако въобще го има, може да се приложи и избелване. Това е прилагано от старите майстори върху изделията от нископробно сребро, за да придобият вид на изделия от висока проба. Така че с процеса на избелване ще приближим консервирания предмет до неговия първоначален вид. Освен това при намаляването на съдържанието на медта от повърхността на сребърния предмет се намалява и възможността след време консервираният предмет да се покрие с корозионни продукти на медта. Последващото леко полиране на предмета с четка с мек косъм би довело до подобряване на външния вид на предмета, от една страна, и, от друга, би увеличило съпротивата му на корозия. Ако по време на изпълнение на по-горните процедури се наложи прекъсване на работата, за да се избегне сулфидирането, предметът може да се потопи за кратко време или обмаже с разтвор на тиокарбамид, който се явява и инхибитор на корозия. Следва електролизна защита, като качеството на защитното покритие може да бъде проверено за около 5-10 минути в сулфиден разтвор. След това предметът се потапя /с помощта на четка може да се следи разтворът да омокри навсякъде предмета, ако не се извършва във вакуум/ или

обмазва с 4%-ен разтвор на паралоид В-72 в толуол. По-висока концентрация на последния води до влошаване на вида на среброто, дори 4%-ния разтвор намалява отчасти блясъка му.

При съхраняване е добре да се използва външна опаковъчна хартия, пропита с разтвор на меден ацетат. От съществено значение е и относителната влажност на атмосферата, в която се намират сребърните предмети. Повишаването на влажността над 70% може да доведе до бързото им почерняване, тъй като скоростта на сулфидирането неколкосткратно рязко нараства.

БЕЛЕЖКИ

1. *Малышев, В. М., Д. В. Румянцев*, Сребро, М., 1976, с. 9
2. Пак там, с. 17
3. Пак там, с. 39
4. *Манолов, К.*, Неорганична химия, Пловдив, 1975, с. 373
5. Пак там, с. 373
6. *Малышев, В. М.*, пос. съч., с. 41
7. *Гамбург, Ю. Д., Л. И. Лямина, В. И. Каратеева*, Коррозия и защита сребра в атмосферах съдържащих сероводород; Коррозия и защита от корозии, т. 5, М., 1976, с. 112; *Палатник, Л. С., Н. Д. Горбань*, Физ. металлов и металловедение, 1964, 18, с. 220; *Drott, J.*, Arkiv kemi, 1960, 15, p. 181
8. *Гамбург, Ю. Д.*, пос. съч., 112
9. *Lilienfeld S., С. Е. White*, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, p. 885
10. *Стоянова, И. Г.*, Докл. АН СССР, 1958, 118, с. 325
11. *Backlund, P., В. Fieustrom, S. Hamnorback, В. Maijgren*, Arkiv kemi, 1967, 23, p. 267
12. *Drott, J.*, Akta metalurgika, 1960, 8, p. 19
13. *Pope, J., Н. R. Gibbons, R. S. Moss*, Corrosion Sci, 1967, 7, p. 673
14. *Drott, J.* Arkiv kemi, 1960, 15, p. 181
15. Ibid. p. 181
16. *Oddy, W. A.*, An unsuspected danger in display, Museums Journal, 1973, 1, p. 27-28
17. *Лаптев, С. В., И. Н. Пласкин*, Изв. АН СССР, отд. Техн. наук, 1956, 6, с. 126
18. *Burge, D. K., Н. Е. Benett, R. L. Peck, J. M. Benett*, Surf. Sci., 1969, 16, p. 303
19. *West, J. R.* Chem. Engng., 1951, 58, p. 276
20. *Лаптев, С. Ф.*, пос. съч., с. 126
21. *Backlund, P.*, op. cit., p. 267
22. *Vernon, W. H.*, Trans. Far. Soc., 1924, 19, p. 839; *Raub, E.*, Passivierende filme und Deckschichten, Berlin, 1956, p. 289
23. *Гамбург, Ю. Д.*, пос. съч., с. 112
24. *Палатник, Л. С.*, пос. съч., с. 220

25. *Drott, j.*, Arkiv kemi, 1960, 16, p. 333
26. *Гамгург, Ю. Д.*, пос. съч., с. 121
27. *Плендърлейт, Х.*, Консервация и реставрация на старинни предмети и художествени творби, С., 1971, с. 189
28. *Stambolov, T., E. Moll*, Onderheid en conservering van zilver, Antiek, 1973, 8, 4, p. 306-307; *Селиванкин, С. А., И. И. Власов, Л. А. Гутов, М. К. Никитин, Е. Н. Кондаков, В. Б. Лифшиц, И. Б. Обукова*, Технология ювелирного производства, Л., 1978, с. 219
29. *Малышев, В. М.*, пос. съч., с. 41
30. *Селиванкин, С. А.*, пос. съч., с. 219
31. *Плендърлейт, Х.*, пос. съч., с. 194
32. *Strahan, D. K.*, Treatment of a silver dragon for the removal of silver cyanide and chalconatronite, Journal of American institute for conservation, 1986, 25, p. 73
33. *Stambolov, T.*, op. cit., 306
34. Дагеротипите са едни от първите фотографски плаки, използвани между 1840-1860 г. Представяват биметални пластини /мед и сребро/, чиято сребърна повърхност е сенсibiliзирана с йодни пари. Тези плаки се експонират във фотографска камера, след това се проявяват с живачни пари и фиксират в разтвор на натриев тиосулфат. Образът се получава от отразяването на светлината от частиците сребърна амалгама. Тези области изглеждат бели, а полираното сребро - черно. След време поради сулфидиране на среброто плаките почерняват. По-подробно вж. *Daniels, V.* Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes, Studies in Conservation, 1981, 26, p. 45-49
35. *Laver, M. E., S. Rempel*, A study of daguerreotype cleaning solution, ICOM, Committee for conservation, 6th triennial meeting, Ottawa, 1981, Work. group. metals
36. *Селиванкин, С. А.*, пос. съч., с. 219
37. Пак там, с. 220
38. Пак там, с. 220; *Stambolov, T.*, op. cit., p. 306; *Laver, M.*, op. cit.; *Ostroff, E.*, Conserving and restoring photographic collections, Part 3, Cleaning and photocopying, Museum news, 1974, 53, 3, p. 42-45; *Collings, T., J. F. Young*, Improvements in some tests and techniques in photograph conservation, Studies in Conservation, 1976, 21, 2, p. 79-84; *Jahr, U.* Zur Problematik der Sulfidannahme von kunsthandwerklichen Silberobjekten, Arbeitsbeatter fur restauratoren, 1988, 21, 1, Gr. 3, p. 93-98
39. *Селиванкин, С. А.*, пос. съч., с. 220
40. *Stambolov, T.*, op. cit., p. 306; *Collings, T.*, op. cit., p. 84; *Jahr, U.*, op. cit., p. 95
41. *Плендърлейт, Х.*, пос. съч., с. 189, 196
42. Пак там, с. 197

43. *Charalambous, D.* The "consolidative" reduction of silver, conservation in Archaeology and the Applied Arts, IIC, 1975; Stockholm Congress, p. 219-221;
44. *Macleod, I.P., North, N.A.*, Conservation of corroded silver, *Studies in Conservation*, 1979, 24, p. 165-170
45. *Rao, V.P., P. Gayathri, M. C. Ganorkar*, A novel method for cleaning and conservation of corroded silver coated copper coins. *Current science*, 1988, 57, 14, p. 789-799
46. Кратка химическа енциклопедия, т.2, С., 1972, с. 433
47. *Малышев, В.М.*, пос. съч., с. 41
48. *Daniels, V.*, op. cit., 1981, p. 45-49
49. *Малышев, В.М.*, пос. съч., с. 42
50. *Селиванкин, С.А.*, пос. съч., с. 218
51. Пак там, с. 221
52. *Плендърлейт, Х.*, пос. съч., с. 190
53. *Rowe, H.W., O. Kress*, Paper trade journal, 1940, 110, p. 33-36
54. *Гамбург, Ю.Д.* пос. съч., с. 124
55. Пак там, с. 125
56. Пак там, с. 127
57. Пак там, с. 125
58. *Малышев, В.М.*, пос. съч., с. 42
59. *Селиванкин, С.А.*, пос. съч., с. 221
60. *Гамбург, Ю.Д.*, пос. съч., с. 128
61. Пак там, с. 129
62. Пак там, с. 128
63. *Пршибил, Р.*, Аналитические применения этилендиамина тетрауксусной кислоты и родственных соединений; М., 1975, с. 113
64. *Madsen, H.V.* A preliminary note on the Use of BTA for Stabilizing Bronze objects, *Studies in Conservation*, 1967, 12, p. 163-167
65. *Walker, R.*, Benzotriazole a corrosion inhibitor for antiques : some practical surface chemistry, *Journal of Chemical education*, 1980, 57, 11, p. 789-791
66. *Rao, V.P., P. Cayatari*, op. cit., p. 799
67. *Hjelm-Hansen, N.*, Cleaning and stabilization of sulfide - corroded bronzes, *Studies in Conservation*, 1984, 29, p. 19
68. Подробно за BTA и неговата токсичност вж. *Sease, C.*, Benzotriazole, A review for conservators, *Studies in Conservation*, 1978, 23, p. 76-85; *Oddy, W.A.*, On the toxicity of benzotriazole, *Studies in Conservation*, 1972, 17, p. 135; Toxicity of benzotriazole, *Studies in Conservation*, 1974, 19, p. 188-189
69. *Инкова, В.*, Използване на инхибиторите при консервация на археологически метални предмети. Известия на НИМ, 1976, т. 1, с. 47-61; По някои методологични проблеми при консервацията и реставрацията на паметници на културата от метал, сб. Въпроси на консервацията и реставрацията, С., 1984, с. 21

70. Плендърлейт, Х., пос. съч., с. 202
71. De Witte, E., The protection of silverware with varnishes, Inst. Roy, Patrimoin artistique, Bull., 1973-1974, 14, p. 140-151
72. Oddy, W. A., op. cit., p. 28
73. Ангелов, Ч., Съставът на монетните емисии на Третата българска държава, Нумизматика, 1972, 4, кн. 3, с. 21-24
74. Така например от анализирането за съдържание на сребро изделия от музея на Бачковския манастир около 1/3 имат проба 500 и около 2/3 - проба 840, вж. М. Иванов, Златарските произведения от XVI-XIX в. в музея на Бачковския манастир, С., 1967, с. 11-106. Логично е да се допусне, че делът на златарските изделия за граждански цели с проба 500 е бил по-голям от този с проба 840.
75. Селиванкин, С. А., пос. съч., с. 220
76. Stambolov, T., op. cit., p. 306
77. Кратка химическа енциклопедия, т.2, с.29, 222
78. Macleod, I. P., op. cit., p. 165-170
79. Селиванкин, С. А., пос. съч., с. 218
80. Ямпольский, В. А., Краткий справочник гальванотехника, Л., 1981, с.178
81. Селиванский, С. А., пос. съч., с. 222
82. Ямпольский, В. А., пос. съч., с. 178
83. Гамбург, Ю. Д., пос. съч., с. 129
84. Малышев, В. М., пос. съч., с. 42

SOME ASPECTS OF THE CLEANING AND PROTECTION OF THE SILVERWARE IN THE MUSEUMS

IVAN CHOKOEV, ANTONINA KOSTOVA

/resume/

The present paper examines the process of sulphidizing of the silverware, the basic factors influencing the process and its mechanics. There is a survey of the main current methods of cleaning blackened silver as well as of those of protecting silver against corrosion. Having made an experimental comparison of the main methods of cleaning, it was found out that the most effective ones were those with thiourea and dithionite. For a quick and effective removal of the corrosive products of silver it is best to use a concentrated solution of dithionite /25-30%/. A solution of 10% NaHSO₄ and 1% KMnO₄ could be used to remove the grey insightly look of the cleaned silver of a low assay. After an experimental comparison of a couple of popular methods for obtaining a protective coat in solutions containing chrome compounds, it was established that most efficacious of all was the electrochemical cathodic passivating at 4A/dm² d.c. for 15 min. in electrolyte containing 120 g/l K₂CrO₄, 1,5 g/l Na₂CO₃, at pH - 8:9 at normal temperature.