

## Hinweise zur Anwendung von Proargentol 351 A zur Entfernung von „Hornsilber“

Die Anwendung dieses Reinigungsmittels ist im Prinzip sehr einfach. Um die Probleme bei der Säuberung von Silbergegenständen etwas zu beleuchten, ist etwas grundsätzliches Wissen zur Entstehung der Beläge auf den zu reinigenden Gegenständen nützlich.

Das Silber ist schon seit frühester Zeit zum Prägen von Münzen verwendet worden. Entsprechend lang können die Verweilzeiten von Silbergegenständen daher auch im Boden sein (bzw. in anderen Medien, wie z.B. im Schlamm von Flüssen oder auch in Mooren). Silber bleibt an der Luft im Allgemeinen blank, solange keine Spuren von Schwefelverbindungen, vornehmlich ist hier der Schwefelwasserstoff zu nennen, vorhanden sind. Zum Schwefel besitzt das Metall eine besonders große Affinität, das heißt, es bildet sehr leicht Überzüge aus der Verbindung Silbersulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$ . An der (schwefelfreien) Luft bleibt das Metall glänzend, es bildet sich erst bei hohen Temperaturen (glühen) im Sauerstoffstrom ein dunkelbrauner Film aus Silberoxid, der nicht besonders beständig ist. Das mit dem Schwefel gebildete Silbersulfid hat eine dunkelbraune bis tiefschwarze Farbe und ist chemisch recht beständig. Es bildet den hauptsächlichsten Teil der Patina des Silbers, auch die so von vielen Sammlern geschätzten, warmen Altsilber-Töne sind auf sehr dünne Schichten von Silbersulfid zurückzuführen. Das Sulfid hat von Natur aus schon bei seiner Entstehung eine sehr dunkle Farbe, was für andere Silberverbindungen nicht gilt, (darauf beruht die Verwendung des Metalls in der Fototechnik!). Besonders empfindlich sind in dieser Beziehung die Halogenide des Silbers: Silberchlorid, -bromid und -iodid. Diese Verbindungen sind bei ihrer Entstehung in reinem Zustand weiß bzw. gelb. Erst unter dem Einfluss von Licht verfärben sie sich dunkel, da durch ihre Instabilität metallisches Silber in fein verteilter Form freigesetzt wird. Deshalb verfärbt sich z.B. Silberchlorid  $\text{AgCl}$  zunächst hellgrau, dann dunkelgrau und schließlich schwarz. Wie schnell dieser Prozess abläuft, hängt vor allem von der Stärke und der Beschaffenheit des Lichteinfalls auf das Silberchlorid ab.

Im Boden sind neben einer Vielzahl von chemischen Stoffen auch Ionen der Halogene, hauptsächlich des Chlors, vorhanden, (in salzhaltigen Böden besonders stark vertreten) Dadurch kann es zur Bildung einer Schicht aus Silberchlorid auf den Fundgegenständen kommen. Diese Schicht kann Teile des Gegenstandes oder dessen gesamte Oberfläche überziehen. Diese auch Hornsilber genannten Überzüge aus Silberchlorid sind von dunkelgrauer, brauner oder schwarzbrauner bis tiefschwarzer Färbung und ziemlich zäh, daher ist ihre mechanische Entfernung nicht ganz einfach. Allerdings bestehen die Beläge auf Stücken, die im Boden lagen, nicht immer nur aus reinem Silberchlorid, sondern oft aus Gemischen von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und Stoffen aus dem Boden wie Sand, Kalk und Humus. Besonders die oft für Münzen verwendeten Silber — Kupfer - Legierungen (Billon) sind anfällig für die Bildung solcher Hornsilber - Auflagen. Bei Feinsilber (hochkarätiges Silber) ist die Neigung zur Silberchlorid- und Silbersulfidbildung etwas geringer, jedoch immer noch deutlich vorhanden. Die Entfernung der Beläge ist auf verschiedene Weise möglich, unter den chemischen Methoden sind die Auflösung mit speziellen Komplexbildnern sowie die Reduktionsmethode die wichtigsten. Bei der Reduktionsmethode wird das Silberchlorid (oder- sulfid, je nachdem) mit Hilfe von Lauge (Natronlauge und Aluminium- Pulver) reduziert, auch die Verwendung von Zinkblech und Schwefelsäure ist möglich. Die reduzierende Behandlung ist recht wirksam, allerdings etwas umständlich in der Anwendung. Ein weiterer Nachteil besteht in der möglichen Bildung von Metall - Niederschlägen auf dem Gegenstand, d.h., es scheidet sich metallisches Silber in fester Form auf einer Münze oder einem Schmuckgegenstand nieder. Das kann zu bestimmten optischen Beeinträchtigungen führen. Dieses abgeschiedene Metall ist mitunter nur schwer wieder zu entfernen. Dieses Problem besteht bei der Anwendung von Reinigern auf Komplexbildner — Basis nicht, hier wird das Hornsilber komplett in Lösung gebracht und verbleibt gelöst im Reinigungsbad bis zum Ende der Behandlung. Schäden am Metall selbst entstehen nicht (bis auf das eventuelle Sichtbarwerden von Schäden, die unter dem Belag unsichtbar vorhanden waren!) Wohlgemerkt entfernt diese Reinigungslösung nur das Hornsilber (Silberchlorid), nicht die „normale“ Silberpatina auf der Basis von Silbersulfid. In ungünstigen Fällen, wenn also z.B. auf einer Münze ein Teil der einigermaßen einheitlich gefärbten Patina aus dem genannten Hornsilber besteht, welches aber eine ähnliche Färbung wie die umgebende Patina hat, kann das Resultat einer Anwendung des Reinigungsmittels in einer fleckigen Patina bestehen.

In den meisten Fällen besteht jedoch der Wunsch, die hartnäckigen Hornsilber — Auflagen möglichst rückstandsfrei von den Silbergegenständen zu entfernen.

Mit **Proargentol 351 A** kann auch Kupferchlorid sowie Mischverbindungen von Silber — und Kupferchlorid entfernt werden, solche Kupferchloride treten z.B. bei der Chlorid - Korrosion von Bronze und

Kupfer auf, meist haben sie eine hellgrüne oder weißliche Farbe.

## Anwendung:

Die Reinigung wird als Tauchbad vorgenommen, zusätzlich dazu kann ein Ultraschall — Gerät verwendet werden. Jedoch ist die Reinigung auch ohne ein solches Gerät gründlich und schnell, bei hartnäckigen Belägen kann die Anwendung problemlos mehrmals durchgeführt werden. Benötigt werden lediglich ein ausreichend großes Gefäß aus Kunststoff, Glas oder Keramik - bitte keine Metallgefäße verwenden - sowie ein Stück Zellstoff (bzw. ein saugfähiges Tuch), vorteilhafterweise sollte eine Pinzette bzw. eine kleine Kombizange zur Hand sein. Der Reiniger wird im Verhältnis 1 : 1 verdünnt angewendet, das bedeutet z.B. 50 ml Reiniger werden mit 50 ml Wasser verdünnt. Zur Säuberung wird grundsätzlich heißes Wasser von 50 bis 60 Grad verwendet. Der zu säubernde Gegenstand wird in das Gefäß gegeben und mit der wie beschrieben verdünnten Reinigungslösung übergossen, bis er vollständig bedeckt ist. Die heiße Lösung kann einfach durch verwenden von 90 Grad heißem (also in etwa kochendem) Wasser hergestellt werden, indem in die entsprechende Menge kochendes Wasser die gleiche Menge des kalten (Raumtemperatur) Reinigers gegeben wird. (Logischerweise kann die Lösung auch aus kaltem Wasser erstellt und später erwärmt werden). Jedoch sollte die Lösung nicht im erwärmten Zustand offen stengelassen werden, da dadurch die Wirksamkeit etwas zurückgehen kann und außerdem eine beträchtliche Geruchsbelästigung auftreten kann. Am Günstigsten ist es, die Lösung immer unmittelbar vor dem Gebrauch herzustellen. Die Reinigungsdauer richtet sich nach dem Fortschritt der Säuberung, welcher bei durchsichtigen Gefäßen leicht zu ersehen ist. Nach Ende der Behandlung den Gegenstand dann mit Pinzette oder Zange vorsichtig (Kratzer!!) aus dem Bad herausnehmen und auf eine saugfähige Unterlage (Zellstoff o.a.) legen und mit saugfähigem Tuch abdecken. Den jetzt schon ziemlich abgetrockneten Silbergegenstand dann unter warmem Wasser gründlich abspülen und gut trocknen. Bei größeren Stücken kann man auch einen Wattebausch mit der Reinigungslösung tränken und auf die betroffenen Stellen auflegen.

Sollte sich kein deutlicher Reinigungserfolg zeigen, die Behandlung in der gleichen Weise mit dem unverdünnten Reiniger wiederholen und den Gegenstand eventuell über Nacht in der Lösung belassen. Tritt auch hier kein sichtbarer Erfolg ein, handelt es sich bei der Verkrustung nicht um Silberchlorid / Hornsilber.



Diese Münze aus Silberlegierung wurde künstlich mit Silberchlorid (durch einlegen in Königswasser), überzogen.

Die Silberchlorid —Auflage wurde teilweise durch den Reiniger abgelöst. (oberer, blanker Teil)



Die Münze wurde dann in ein Patinierungsbad eingebracht, die Metalloberfläche wurde an den freigelegten Teilen (sichtbar und unsichtbar) mit Silbersulfid überzogen. Das entspricht in etwa der Bildung natürlicher Silberpatina.



Bringt man die Münze jetzt wieder in ein Reinigungsbad aus **Proargentol 351-A** ein, so wird lediglich das „Hornsilber“, also das Silberchlorid, entfernt. Das Silbersulfid, die „echte“ Patina, bleibt aber erhalten. **Proargentol 351-A** löst selektiv Silberchlorid. (bzw. Gemische aus Silberchlorid und den analogen Kupferverbindungen sowie die entsprechenden Bromide)

## Sicherheits-Hinweise

Bei der Arbeit mit diesem Reinigungs - Konzentrat ist auf eine gute Lüftung zu achten, am günstigsten im Freien oder unter einem Abzug arbeiten. Sollte das nicht möglich sein, in geschlossenen Räumen für genügend Luftzufuhr sorgen.

Nicht an der Flasche mit dem Reiniger riechen, das Produkt hat einen stechenden Geruch !

Die Reinigungslösung wirkt leicht ätzend, daher ist beim Umgang Vorsicht geboten. Keine Metallgefäße verwenden, empfindliche Personen sollten Handschuhe tragen. Bei Spritzern auf die Haut oder die Kleidung gut abspülen. Gefährlich können Spritzer in die Augen sein, deshalb eine Schutzbrille tragen. Sollte es dennoch zum Eindringen der Reinigungslösung in das Auge kommen, sofort mit viel Wasser ausspülen, Augenarzt konsultieren. Stärkere Schädigungen sind jedoch im Allgemeinen nicht zu befürchten, bei sachgemäßer Anwendung besteht keinerlei Gefahr. Eine besondere Giftwirkung geht von der Reinigungsflüssigkeit nicht aus, dennoch sind die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Vorsichtsmaßnahmen unbedingt einzuhalten, das gilt insbesondere für das Fernhalten von Kindern! Die Flasche mit dem Reiniger dicht verschlossen an einem nicht zu warmen, dunklen und für Kinder nicht zu erreichenden Ort aufbewahren. Bei tieferen Temperaturen kann eine leichte Trübung und eine Eindickung des Produktes eintreten, das ist jedoch für die Wirksamkeit ohne Bedeutung. Bei längerer Lagerung unter 10 Grad kann sich ein Bodensatz bilden, der jedoch beim erwärmen wieder gelöst wird, die Verwendungsfähigkeit des Produktes wird davon nicht eingeschränkt. Lagerfähigkeit: gut verschlossen etwa ein Jahr gebrauchsfähig bei Lagertemperatur 15 bis 25 Grad.

Die Reinigungslösung bzw. das Konzentrat niemals mit Säuren (Essigsäure, Citronensäure, Schwefelsäure etc.) bzw. mit Speiseessig versetzen. Dadurch kann es zu einem Niederschlag von dunklen Verbindungen auf dem Silber kommen.

Den Reiniger nur zur Säuberung von Silber verwenden, zur Behandlung von anderen Metallen ist das Produkt nicht geeignet!

**Achtung! Diesen Hinweis bitte unbedingt beachten!**

Die gebrauchte Reinigungslösung nie längere Zeit stehenlassen oder in Sammelbehältern aufbewahren, sondern sofort weggießen ! Es kann beim stehenlassen unter ungünstigen Umständen zur Bildung von geringen Mengen explosiver Silberverbindungen kommen, die bei Stoß, Schlag oder Erwärmen explodieren können. (Bildung von Niederschlägen im Gefäß) Diese Verbindungen können teilweise auch bei Belichtung mit Blitzlichtern gezündet werden, deshalb niemals mit Blitzlicht fotografieren, wenn in der Nähe gebrauchte Reinigungslösung vorhanden ist. Am sichersten ist es, die gebrauchte Lösung mit viel Wasser zu verdünnen und zu entsorgen.



- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.**
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.**
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.**
- R 36 Reizt die Augen.**
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.**
- R 38 Reizt die Haut.**
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden.**
- S 1 Unter Verschluss aufbewahren.**
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.**
- S 3 Kühl aufbewahren.**
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.**
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.**
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.**
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser spülen.**
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.**
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.**
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.**
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.**

**Fa. CSP – Chemische Spezialprodukte Olaf Günther  
Pleußenstraße 2 04416 Markkleeberg**

**Tel.: 01577/3237288**

**0341 46336843**

**<http://www.chema-shop.de>**

**Email: [info@chema-shop.de](mailto:info@chema-shop.de)**