

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 146 010
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84114213.6

51 Int. Cl.⁴: C 23 G 1/20

22 Anmeldetag: 24.11.84

30 Priorität: 02.12.83 DE 3343640

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.06.85
Patentblatt 85/26

72 Erfinder: Schindler, Norbert, Dr., Am Merxhof 12,
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: Prühs, Horst, Mecklenburger Weg 22,
D-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder: Altenschöpper, Theodor, Dr., Einsteinstrasse 3,
D-4000 Düsseldorf (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

54 Verfahren zur Reinigung von Silberoberflächen.

57 Silberoberflächen werden von anhaftenden Silberverbindungen durch eine Behandlung mit Säure und metallischem Zink befreit. Das wässrige Säurebad enthält 1 Grammatom Zink in körniger Form auf 3–1000 Äquivalente Säure, wobei die Säurekonzentration vorzugsweise zwischen 0,005 und 2,5 Gew.-% liegt. Gegebenenfalls werden als weitere Hilfsmittel Tenside, Alkali- oder Ammoniumsalze zugesetzt. Zur Bereitung der Tauchbäder können feste, lagerstabile Mittel dienen, die ein Gemisch aus einer festen wasserlöslichen Säure, wie Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Natriumhydrogensulfat, und Zink sowie vorteilhaft bis zu 95 Gew.-% Stilmittel, z. B. Neutralsalze, bis zu 2 Gew.-% eines wasserlöslichen Tensids und bis zu 5 Gew.-% eines Stoffes, der die Streufähigkeit verbessert, z. B. Aerosil, enthalten.

EP 0 146 010 A2

4000 Düsseldorf, den 30.11.1983
Henkelstraße 67

0146010
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Ha/Rk

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6900 EP

"Verfahren zur Reinigung von Silberoberflächen"

Silber und viele seiner Legierungen besitzen die Eigen-
5 schaft, im Kontakt mit der Umgebung oderflächliche
Schichten von Silberverbindungen, insbesondere Silber-
sulfid zu bilden. Gegenstände aus Silber färben sich da-
durch im Laufe der Zeit dunkel, und müssen, weil diese
Verfärbung meist unerwünscht ist, in gewissen Abständen
10 gereinigt werden.

Für diese seit langem bekannte Aufgabe sind zahlreiche
Verfahren und Mittel vorgeschlagen und verwendet worden:
So kennt man Silberputztücher und Silberreinigungspasten,
15 mit denen die störenden Schichten auf abrasivem Wege ent-
fernt werden können. Die Anwendung dieser Mittel verlangt
einen erheblichen Aufwand an Zeit und mechanischer Arbeit.
Für höheren Durchsatz sind deshalb Silberputzmaschinen im
Einsatz, bei denen in einer sich drehenden Trommel in
20 einer alkalischen oder seifenhaltigen Flotte Stahlkugeln
die Beläge abrasiv entfernen. Die Nachteile dieser Metho-
de sind die hohe mechanische Schädigung der Silberteile
durch die Stahlkugeln und der ebenfalls nicht unerheb-
liche Silberabtrag.

25 Eine schnellere und auch schonendere Reinigung erreicht
man mit sogenannten Silbertauchbädern, in denen die Ver-
färbungen auf chemischem Wege ohne mechanische Arbeit
entfernt werden. In einer Form dieser Tauchbäder nutzt

...

man die Möglichkeit, schwerlösliche Silberverbindungen durch komplexe Bindung der Silberionen aufzulösen; als Komplexbildner werden im allgemeinen Alkalicyanide oder Thioharnstoff verwendet. Wegen der einfachen und

5 schnellen Handhabung - es genügen kurzes Eintauchen und Abspülen - haben derartige Tauchbäder eine weite Verbreitung in Technik und Haushalt gefunden. Nachteilig ist der Gehalt an stark giftigem Cyanid bzw. dem ebenfalls

10 toxisch nicht unbedenklichen Thioharnstoff, weil dadurch besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Aufbewahrung und Anwendung dieser Bäder erforderlich werden.

Eine andere Art von Silbertauchbädern nutzt die reduzierenden Eigenschaften gewisser unedler Metalle in

15 alkalischen Lösungen, um die störenden Beläge der Silberoberflächen auf elektrolytischem Wege zu entfernen. So wird in der Schweizer Patentschrift 48 976 und in ähnlicher Weise in der deutschen Offenlegungsschrift

19 32 337 ein Verfahren beschrieben, bei dem die zu

20 reinigenden Gegenstände in stark alkalischer Lösung mit Aluminiumstücken in leitende Verbindungen gebracht werden. Als besonders wirksam wird in der österreichischen Patentschrift 63 365 und der europäischen Offenlegungsschrift 39 193 die Anwendung von Aluminiumpulver

25 in alkalischen Medien beschrieben. Der Reinigungsvorgang ist bei diesem Verfahren an die Auflösung des Aluminiums gebunden, d.h. daß die entsprechenden Bäder vor der Verwendung frisch aus den Komponenten zubereitet werden müssen. Eine ausreichend schnelle Reinigung erfordert den

30 Einsatz sehr starker Alkalien. Als Nachteil ist zu werten, daß sich die Wirkkomponenten der Bäder auch in Form

...

einer trockenen Mischung nur kurze Zeit lagern lassen,
da gerade die Anwendung einer Mischung anstelle der
getrennten Dosierung von Einzelkomponenten, vor allem im
Haushaltsbereich, sehr zweckmäßig wäre, um Dosierungs-
5 fehler auszuschließen.

Bei Verwendung neutraler oder saurer Elektrolyte zusammen
mit Aluminium sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit so weit
ab, daß nur noch bei Anwendung der Wirkstoffe in Form
10 einer Aufschlammung in wenig Wasser eine Reinigung in
vertretbarer Zeit erreicht wird. Wie aus der deutschen
Offenlegungsschrift 24 02 766, in der dieses Verfahren
beschrieben wird, hervorgeht, ist es außerdem notwendig,
die Silbergegenstände abzureiben.

15 Demgegenüber wurde nun gefunden, daß man Silberober-
flächen in einfacher Weise ungefährlich und schnell da-
durch reinigen kann, daß man sie mit der verdünnten wäß-
rigen Lösung einer Säure in Kontakt bringt, in der sich
20 gleichzeitig Zinkmetall auflöst. Als besonders über-
raschend wurde dabei die Beobachtung angesehen, daß es
anscheinend nicht auf eine direkte leitende Verbindung
zwischen Silber und Zink ankommt.

25

...

30

35

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Verfahren zur
Reinigung von Silber und Silberlegierungen von störenden
oberflächlich anhaftenden Silberverbindungen, das darin
besteht, die Oberflächen mit der verdünnten wässrigen
5 Lösung einer zur Auflösung von Zink geeigneten Säure in
Kontakt zu bringen, wobei das Säurebad gleichzeitig Zink
in metallischer Form enthält, und die Oberflächen nach
der Entfernung der Beläge gegebenenfalls abzuspülen und
zu trocknen. Weiterhin betrifft die Erfindung feste Mit-
10 tel, die ein Gemisch aus einer festen wasserlöslichen
Säure und Zink enthalten und zur Bereitung entsprechender
Silbertauchbäder dienen können.

Die Verfahrensbedingungen lassen sich in weiten Grenzen
15 variieren: Da die Reinigungsgeschwindigkeit vor allem mit
der Badtemperatur sowie mit der Stärke und der Konzen-
tration der verwendeten Säure zunimmt, kann leicht eine
Anpassung an verschieden starke Oberflächenbeläge vorge-
nommen werden.

20 Übliche Badtemperaturen liegen im Bereich von 15 bis
80 °C, doch besteht ein besonderer Vorteil des Verfahrens
darin, daß bereits im Bereich um Zimmertemperatur von 15
bis 30 °C eine schnelle Entfernung der Beläge möglich
25 ist. Eine Bewegung des Bades oder der Silberoberflächen
ist förderlich aber nicht notwendig.

...

30

35

- Die Stärke und die Konzentration der verwendeten Säure beeinflussen in weiten Grenzen die Reinigungsgeschwindigkeit. Für eine schnelle Reinigung werden deshalb bevorzugt gut wasserlösliche Säuren mit einer Dissoziationskonstante von über 10^{-5} Mol/Liter (in Wasser) eingesetzt, beispielsweise Essigsäure, Zitronensäure, Mononatriumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat, Phosphorsäure, Amidosulfonsäure und Schwefelsäure. Als Säurekonzentration im Bad reichen 10 Gew.-% auch bei starken Belägen stets aus; üblich sind weit geringere Konzentrationen von 5 Gew.-% und darunter. An leichten Belägen können mit Konzentrationen bis hinunter zu 0,001 Gew.-% noch Reinigungszeiten von einigen Minuten bei 25 °C erreicht werden. Sehr verdünnte Säurelösungen erschöpfen sich allerdings während des Gebrauchs zu schnell, so daß vorzugsweise mit Säurekonzentrationen zwischen 0,005 und 2,5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,02 und 2,5 Gew.-%, gearbeitet wird.
- Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert die Anwesenheit von metallischem Zink während des Reinigungsvorganges, ohne die eine Reinigung mit Hilfe derart verdünnter, weitgehend ungefährlicher Säuren nicht möglich wäre. Die Anwendungsform des Metalls ist nicht kritisch, doch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen mit dem Verteilungsgrad des Metalls an. Im allgemeinen wird das Zink deshalb als körniges oder feineres Material, vorzugsweise als Pulver eingesetzt. Die Menge des Metalls wird in der Regel so gewählt, daß auch nach seiner vollständigen Auflösung noch Säure zurückbleibt, vorzugsweise 1 Grammatom Metall auf 3 bis 1000, insbesondere auf 8 - 300, Äquivalente Säure.

...

Neben den obligatorischen Bestandteilen Säure und Zink können die wäßrigen Bäder weitere Hilfsstoffe enthalten, insbesondere Tenside zur besseren Benetzung der Silberoberflächen und lösliche Neutralsalze, die als Stellmittel bei der Zubereitung der Bäder dienen und durch Elektrolyteffekte die Reinigungswirkung der sauren Bäder verstärken können. Als Tenside kommen in erster Linie gut wasserlösliche anionische oder nichtionische Typen in Frage, wie Alkylbenzolsulfonate, Fettsäureestersulfonate, Alkansulfonate sowie Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an langkettige Alkohole oder Alkylphenole. Besonders bevorzugt werden schwach schäumende, insbesondere nichtionische Tenside, da eine zu starke Schaumbildung die Beobachtung des Reinigungseffektes erschweren würde. Als Salze werden insbesondere die gut wasserlöslichen Alkali- und Ammoniumsalze eingesetzt, beispielsweise Natriumcitrat, Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Ammoniumphosphat. Bei der Wahl der Salze ist darauf zu achten, daß nicht durch Pufferung die Wirkung der eingesetzten Säure in unerwünschter Weise abgeschwächt wird.

Die Durchführung des Verfahrens erfordert keine aufwendigen Apparaturen, da im allgemeinen ohne Heizung und ohne Rührer gearbeitet werden kann. Es genügt, die Silbergegenstände in die Bäder, beispielsweise mit Greifern oder in Körben einzuhängen und nach gegebener Zeit herauszunehmen, soweit erforderlich, abzuspülen und zu trocknen. Als Badgefäße werden solche mit Nichtmetalloberflächen, wie Keramik oder Kunststoff, bevorzugt, da hier keine Korrosionsprobleme auftreten, doch sind bei

...

geeigneten Vorsichtsmaßnahmen auch metallische Werkstoffe brauchbar. Das Verfahren selbst kann nicht nur diskontinuierlich, sondern auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem man beispielsweise die zu reinigenden
5 Oberflächen auf geeigneten Fördereinrichtungen durch die Bäder und Trockeneinrichtungen transportiert.

Die Zubereitung des Reinigungsbades erfordert ebenfalls keine besonderen Maßnahmen. Zweckmäßigerweise werden zu-
10 nächst alle löslichen Komponenten im Wasser gelöst, bevor das Zink zugesetzt wird, denn vom Zeitpunkt der Metallzugabe an verlieren die Bäder, auch wenn sie nicht zur Reinigung verwendet werden, langsam an Wirksamkeit. Erschöpfte Bäder lassen sich in gewissem Umfang durch Nach-
15 dosieren von Säure und Metall regenerieren.

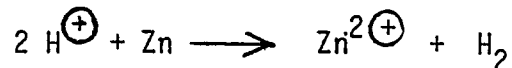
Während im technischen Bereich die getrennte Dosierung mehrerer Einzelchemikalien eine durchaus gebräuchliche Maßnahme darstellt, besteht bei Kleinanwendern und vor
20 allem im Haushaltsbereich die Gefahr der Fehldosierung, insbesondere dann, wenn nur gelegentlich eine Silberreinigung durchgeführt wird. Für diese Bereiche ist es deshalb besonders vorteilhaft, daß sich mit festen Säuren überraschend lagerstabile Mischungen konfektionieren
25 lassen, die alle notwendigen Chemikalien in den richtigen Verhältnissen enthalten.

Diese zur einfachen Zubereitung von Silbertauchbädern geeigneten Mittel können beispielsweise in einer streu-
30 oder schüttfähigen Form, aber auch in Form größerer, in Wasser leicht zerfallender Kompaktate, angeboten werden. Die Herstellung dieser Mittel geschieht im einfachsten Falle durch Mischen der Komponenten, kann aber auch beispielsweise durch gemeinsames Granulieren oder Verpressen
35 vorgenommen werden.

...

Als Säure lassen sich in diesen Mitteln von den oben beschriebenen Säuren alle festen Vertreter verwenden, beispielsweise Zitronensäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Ammoniumdihydrogenphosphat, Natriumhydrogensulfat und
5 Amidosulfonsäure. Besonders bewährt haben sich Zitronensäure, Amidosulfonsäure und Natriumhydrogensulfat. Das metallische Zink wird vorzugsweise in gekörnter Form oder in Form eines Pulvers eingesetzt.

10 Das Verhältnis Säure zu Metall wird in der Regel so gewählt, daß mindestens die zur Auflösung des Metalls nach



15

nötige Menge Säure vorhanden ist, d.h., für ein Grammatom Metall werden mindestens zwei Äquivalentgewichte Säure eingesetzt. Im allgemeinen wird aber deutlich mehr Säure verwendet, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und
20 über den Zeitraum der Metallauflösung etwa konstant zu halten. Die Obergrenze des Verhältnisses Säure zu Zink wird in den Mitteln wesentlich durch wirtschaftliche Gesichtspunkte mitbestimmt, da die überschüssige Säure bei Kleinverbrauchern im allgemeinen nicht weiter ausge-
25 nutzt wird. Übliche Verhältnisse Säure zu Metall liegen deshalb bei 3 bis 300, vorzugsweise 8 bis 200 Äquivalenten pro Grammatom. Dabei beträgt in den Mitteln der Gehalt an Säure vorzugsweise zwischen 4 und 99,9 Gew.-%, der Gehalt an Metall vorzugsweise zwischen 0,1 und 10
30 Gew.-%.

...

35

Neben Säure und Metall können die Mittel weitere Hilfsstoffe enthalten. So ist es zweckmäßig, wenn die Mittel überwiegend zur Herstellung sehr verdünnter Bäder verwendet werden sollen, Stellmittel einzuarbeiten, um zu
5 besser dosierbaren Mengen zu kommen. Der Gehalt an Stellmittel kann bis zu 95 Gew.-% der Mittel selbst ausmachen. Besonders gut eignen sich als Stellmittel wasserlösliche Neutralsalze. Zur besseren Benetzung der Oberflächen enthalten die Mittel Tenside in Mengen bis zu 2 Gew.-%. Hin-
10 sichtlich der Auswahl der Tenside gelten ebenso wie für die Auswahl der Salze die gleichen Überlegungen wie beim Reinigungsverfahren, doch werden hier vorzugsweise nicht-hygroscopische Substanzen verwendet. Weiterhin können den Mitteln Stoffe, die die Streufähigkeit verbessern, in
15 Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden. Als solche Stoffe kommen insbesondere wasserunlösliche Stoffe mit hoher Oberfläche in Betracht, beispielsweise Silikate, Cellulosepulver und verschiedene Typen von Kieselgel. Besonders bewährt hat sich Aerosil[®], eine pyrogene
20 Kieselsäure.

Da die Mittel in der Regel nicht längere Zeit hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden dürfen, werden sie üblicherweise in feuchtigkeitsdichten, wiederverschließbaren
25 Behältern aufbewahrt. Zur bequemen Handhabung der Mittel können die Behälter mit Dosierhilfen, beispielsweise graduierten Meßbechern versehen sein. Eine weitere verbraucherfreundliche Angebotsform ist die Portionspackung.

30

...

35

Die Dosierung der Mittel hängt insbesondere von der gewünschten Reinigungszeit und von der vorgesehenen Benutzungsdauer des Bades ab. Werden Mittel mit hohem
5 Säure-Metall-Verhältnis verwendet, so lassen sich bereits mit 10 mg Metall pro Liter Badflüssigkeit Reinigungszeiten unter 1 Minute bei 25 °C erreichen, doch werden derartige Bäder sehr schnell unbrauchbar. Mittel die ein
10 niedriges Säure-Metall-Verhältnis aufweisen, werden üblicherweise von Anfang an höher, d.h. mit mindestens 100 mg Metall pro Liter, dosiert, um ausreichend kurze Reinigungszeiten zu erreichen. Ähnliche Überlegungen bestimmen die Wahl der Badzusammensetzung, wenn die
15 Komponenten nicht in vorkonfektionierter Form verwendet, sondern einzeln dosiert werden.

...

20

25

30

35

B e i s p i e l e

5 1. Herstellung künstlich angeschmutzter Silberoberflächen

Als Testmaterial dienten handelsübliche Silberlöffel mit einer Silberauflage von 90 g, die zunächst mit einem abrasiv wirkenden Mittel blankgeputzt und mit
10 einem üblichen Geschirrspülmittel von Fettresten befreit wurden. Durch Einlegen in eine wässrige Lösung von Ammoniumsulfid mit einem Gehalt von 0,08 Gew.-% wurde auf den Löffeln dann eine recht gleichmäßige Schicht von Silbersulfid erzeugt.

15

Für unterschiedliche Anforderungen wurden Löffel mit zwei verschiedenen Belagsstärken hergestellt:

a) Eine Einwirkzeit von 1 Minute bei 25 °C lieferte
20 Löffel mit einer leicht bräunlichen Oberflächenfarbe,

b) eine Einwirkungszeit von 10 Minuten bei 25 °C lieferte Löffel mit braunschwarzem, metallisch
25 glänzendem Belag.

Alle Löffel wurden nach der Sulfidbehandlung mit warmem Wasser gespült und 18 Stunden bei 40 °C getrocknet.

30

...

35

2. Reinigungsverfahren

Die Reinigungsbehandlung der Löffel erfolgte bei Raumtemperatur (25 °C) in einer 10 Liter fassenden Plastikschüssel; bei anderen Temperaturen wurden Glasgefäße verwendet, die sich in einem Temperierbad befanden. In allen Fällen wurde zunächst die benötigte Wassermenge vorgelegt, mit der gewünschten Säuremenge und den weiteren Hilfsmitteln versetzt und erst nach der Temperierung das Zink eingerührt. Anschließend wurden die Testlöffel (meist 10 Stück) in das Bad eingelegt oder eingehängt und bis zur vollständigen Entfernung der Beläge darin belassen. Auf die Reinigung folgten in der Mehrzahl der Fälle ein Spülgang mit warmem Wasser und ein Trockengang. Unabhängig von den Verfahrensbedingungen wiesen die Löffel nach der Behandlung wieder das ursprüngliche Aussehen des frisch geputzten Silbers auf; lediglich die Reinigungszeit war in den einzelnen Verfahrensvarianten unterschiedlich.

Bedingungen und Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

3. Feste Mittel zur Herstellung von Silbertauchbädern

Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung von 7 verschiedenen erfindungsgemäßen Mitteln wieder. Die Herstellung dieser Mittel erfolgte in einer langsam laufenden Mischtrommel, in die die einzelnen Komponenten nacheinander eingetragen wurden. Das nichtionische Tensid wurde als Schmelze in die laufende Trommel eingesprüht. Nach ausreichender Mischzeit, kenntlich an der gleichmäßigen Graufärbung der Gemenge, wurden die gut schüttfähigen Produkte in Plastikflaschen abgefüllt.

...

0146010

Ergebnisse mit unterschiedlichen Verfahrensvarianten

Tabelle 1

Versuch	An- schmut- zung	Badtemp. °C	Säure Bezeichnung	Konzentr. Gew.-%	Form	Zink Menge mg/l	Zusatz Bezeichnung	Menge g/l	Reinigungs- zeit/Min.
a	1 b	30	Amidosulfonsäure	0,25	Pulver, techn.	12,5	-	-	2 - 3
b	1 a	30	Amidosulfonsäure	0,020	Pulver, techn.	50	Na ₂ SO ₄	10	5
c	1 b	25	Amidosulfonsäure	2,0	gekörnt	1000	-	-	ca. 0,1
d	1 b	25	Zitronensäure	1,0	Pulver, techn.	1000	Alkylbenzol- sulfonat	0,07	0,5
e	1 b	15	NaHSO ₄	0,50	Pulver, rein	50	-	-	1 - 2
f	1 a	45	Sokalan® DCS ⁺	2,0	Pulver, rein	80	-	-	0,5
g	1 b	30	H ₂ SO ₄	0,20	Pulver, techn.	100	-	-	ca. 0,2
h	1 a	25	Essigsäure	3,0	Pulver, techn.	500	Dehydrol [®] LT5 ⁺⁺	0,02	1
i	1 b	30	Amidosulfonsäure	8,0	Späne	60	-	-	ca. 0,1
k	1 a	25	Amidosulfonsäure	0,50	granuliert	700	-	-	1
l	1 b	60	Amidosulfonsäure	0,20	Pulver, techn.	100	-	-	ca. 0,2

+ techn. Gemisch von Dicarbonsäuren mit 4 - 6 C-Atomen (BASF AG)

++ Fettalkohol C₁₂ - C₁₈ mit ca. 5 Mol EO (Henkel KGaA)

Tabelle 2Zusammensetzung fester Mittel
(Angabe in kg)

	a	b	c	d	e	f	g
Amidosulfonsäure	5,0	2,5	8,0				
Zitronensäure				16,0			
NaHSO ₄					10,0		12,0
Sokalan® DCS ⁺						8,0	
Zink (pulv., techn)	0,10		0,025	1,50	0,45	1,00	0,070
Zink (Späne)		0,50					
Alkylbenzolsulfonat	0,03						
Eumulgin® 010 ⁺⁺		0,05	0,02				
Na ₂ SO ₄		30			15	4,5	
Aerosil®	0,025		0,025				

+ techn. Gemisch von Dicarbonsäuren mit 4 - 6 C-Atomen (BASF AG)

++ Oleyl-Cetylalkohol mit 10 Mol EO (Henkel KGaA)

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

1. Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus Silber
oder Silberlegierungen von anhaftenden Silberver-
bindungen, das darin besteht, diese Oberflächen mit
10 der wäßrigen Lösung einer Säure, die Zink aufzulösen
vermag, in Kontakt zu bringen, während sich Zinkmetall
in dieser Lösung befindet, und die Oberflächen nach
der Entfernung der Beläge gegebenenfalls abzuspülen
und zu trocknen.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
in der Reinigungsstufe bei einer Temperatur zwischen
15 und 80 °C gearbeitet wird und die Säurekonzentra-
tion in der Lösung zwischen 0,001 und 10 Gew.-% be-
20 trägt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
in der Reinigungsstufe bei einer Temperatur zwischen
15 und 30 °C gearbeitet wird und die Säurekonzentra-
tion zwischen 0,005 und 2,5 Gew.-% liegt.

25

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß auf 3 bis 1000 Äquivalente Säure
1 Grammatom Metall eingesetzt wird.

30

...

35

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Säure eine Dissoziationskonstante von mehr als 10^{-5} Mol/Liter (in Wasser) aufweist.
5
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurelösung als weitere Hilfsmittel Tenside und/oder Alkali- oder Ammoniumsalze enthält.
10
7. Festes Mittel zur Herstellung von Silbertauchbädern, enthaltend Zinkmetall und eine feste Säure, die in wäßriger Lösung in der Lage ist, Zink aufzulösen.
- 15 8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Zink und eine Säure aus der Gruppe Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Natriumhydrogensulfat enthält.
- 20 9. Mittel nach Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es auf ein Grammatom Zink 3 bis 300 Äquivalentgewichte Säure enthält.
- 25 10. Mittel nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es neben Zink und Säure bis zu 95 Gew.-% eines Stellmittels, bis zu 2 Gew.-% eines Tensids und bis zu 5 Gew.-% eines Stoffes, der die Streufähigkeit verbessert, enthält.

...

30

35

11. Mittel nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Komponenten besteht:

5 a) 4 bis 99,9 Gew.-% feste Säure, die in wäßriger
Lösung in der Lage ist, Zink
aufzulösen

10 b) 0,1 bis 10 Gew.-% Zink

c) 0 bis 95 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumsalz

d) 0 bis 2 Gew.-% Tensid

15 e) 0 bis 5 Gew.-% Mittel zur Verbesserung der
Streufähigkeit.

20

25

30

35