

Krystallinsk sølv(II)oxid

Ved mærkelig elektrolyseproces

Af Gregers Østrup

Medens sølv(I)oxid Ag_2O optræder i enhver kemibog, hører man sjældnere om AgO , selv om det har en del praktiske anvendelser i galvaniske elementer (3) og som specielt oxidationsmiddel både i den organiske og uorganiske kemi. Der har været usikkerhed om den faktiske opbygning af AgO , og det antages, at det i virkeligheden er Ag(I)Ag(III)O_2 (1), (2). I det følgende kaldes det blot AgO .

Det er let at fremstille som et næsten amorf sort pulver ved kemisk oxidation af Ag(I) -salte f.eks. med et peroxodisulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5) eller ozon (6) samt ved elektrolyse. Efter nogle forskeres forgæves forsøg lykkedes det L. Nanis og J. Kim i 1969 (3) at fremstille AgO som cm-store smukke sorte krystaller. De benyttede hertil en højest ejendommelig, men let reproducerbar elektrolyseteknik. Forsøget kan gennemfø-

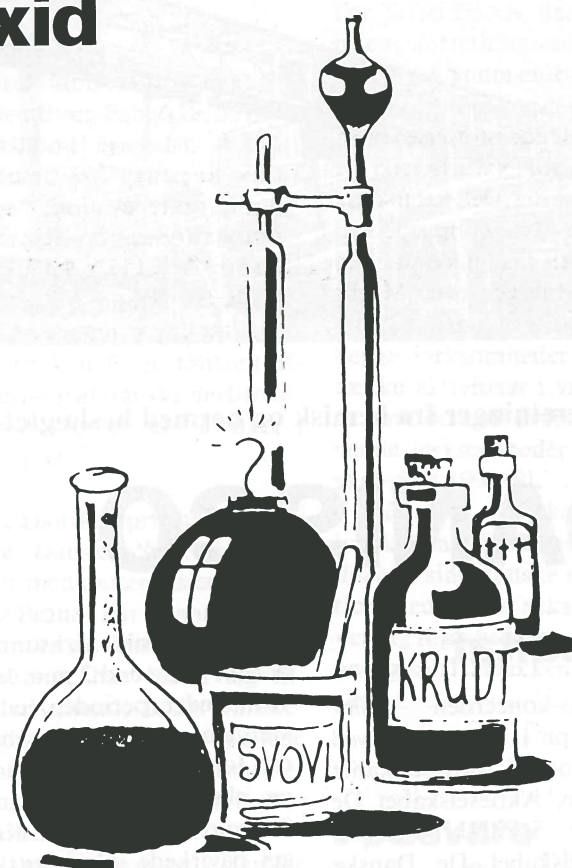
res som 1-times øvelse i ethvert skolelaboratorium.

Fremgangsmåde

En elektrolysecelle indrettes som vist på fig. Anode: En grafitstang omgivet af et reagensglas, hvori der er et hul med dia. 5 mm, en størrelse det er ret vigtigt at overholde. Katode: rustfrit stål. Ved forsøg i skolen anvendtes et bue-lampekul og en ske af rustfrit stål, hvoraf ca. 15 cm^2 var neddyppet. Opløsningen er den samme overalt: 2,0 M AgNO_3 , temperaturen ca. 25° .

Strømtætheden skal være ret stor. Nanis & Kim anbefaler $250\text{--}300 \text{ mA/cm}^2$, men nævner ikke hvor. Det afhænger af apparaturets udformning, man må prøve sig frem til det bedste resultat. Strømstyrken reguleres manuelt, resistansen ændres under forsøget.

Der sker nu det overraskende, at der ret hurtigt vok-



ser sorte krystaller ud gennem hullet i reagensglasset – i hvert fald mm-store, med lidt held cm-store nåleformede krystaller. Når en rimelig mængde er dannet, fiskes krystallerne op, skylles forsigtigt med vand og lufttørres. De er holdbare ved stuetemperatur. Deres smukke form træder endnu tydeligere frem under mikroskop.

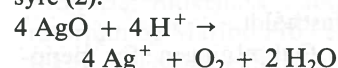
Forklaring

I opløsningen må Ag^+ vandre mod katoden, og der afsættes også frit sølv derpå. Ved anoden frigøres noget O_2 , men samtidig må nogle Ag^+ -ioner oxideres inden de når væk derfra. Nærmere beskrivelse af AgO og det komplicerede forhold må søges i speciallitteraturen, bl.a. (2), og (4).

Analyser

Analyse af AgO -krystallerne kan gøres med rimelig nøjagtighed enten ved at måle vægttabet efter ophedning af saltet (6):

$2 \text{AgO} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{O}_2$
eller ved titrering af Ag^+ efter behandling med salpetersyre (2):



Økonomi

Sølv er dyrt og elektrolytopløsningen kræver $[\text{Ag}^+] = 2,0 \text{ M}$. Af resten af opløsningen samt af frit sølv udskilt på katoden kan regenereres en del AgNO_3 .

Litteratur:

- (1) Cotton & Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. ed, p. 945, Wiley 1988.
- (2) Massey et al.: *The Chemistry of Copper, Silver, Gold*, p. 119-120, Pergamon Press 1973.
- (3) Nanis & Kim, *Chemical and Engineering News*, Aug. 11, 1969, p. 32-33.
- (4) Takehara et al., *Electrochimica Acta* 13, 1395-1403 (1968).
- (5) *Inorganic Syntheses* 4, 12-13 (1953).
- (6) Dallenbach et al., *Polyhedron* 1, 183-186 (1982).

