

Elektrolytisch verzilveren

Geschiedenis en melktand

Stanley Pranoto



*Profielwerkstuk scheikunde
6 VWO Natuur & Techniek
Montessori Lyceum Herman Jordan*

Dit werkstuk had niet gemaakt kunnen worden
zonder de belangeloze medewerking van
Ton van de Ven



&

mevrouw L. Gadellaa,
tandarts in Zeist-West.

Montessori Lyceum
Herman Jordan

Jordanlaan 3
3706 TE Zeist

telefoon: 030 695 47 08
fax: 030 695 50 46
e-mail: info@hermanjordan.nl

Inhoud

Inleiding • 1

De tanden • 2

De experimenten op school • 4

Conclusies • 6

Een uitstapje naar de praktijk • 8

De eerste verzilveraars? • 9

De Bagdad-batterij • 11

Slot • 13

Literatuur • 13

Inleiding

Al vele jaren ben ik geïntrigeerd door elektrische verschijnselen in de scheikunde en de oudste geschiedenis daarvan. In dit profielwerkstuk komt dit tot uiting in een tweetal historische uitwijdingen over Mesopotamië en Peru. Voor het scheikundig onderzoek heb ik me de vraag gesteld of het mogelijk zou zijn op school een verzilverde melktand te maken. Voor een tand is gekozen vanwege mijn interesse voor tandheelkunde.

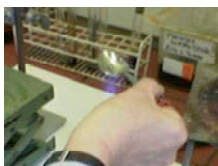
Verzilveren kan door elektrolyse. Zilverionen uit een oplossing worden daarbij op een negatief geladen metaal afgezet als zilver. Daarom is er van de melktand een metalen model gemaakt. Het oppervlak van dat metaal werd vóór de elektrolyse op verschillende manieren behandeld om de hechting van zilver zo groot mogelijk te maken. De zilverionen in het elektrolyt werden gecomplexeerd met jodium. Maar de kwaliteit van de hechting werd niet toereikend. De hechtingslaag was grof, korrelig, handvast maar niet schuurvast. Ik ben dan ook naar een professioneel galvaniseerbedrijf geweest waar daadwerkelijk, maar ook met de nodige moeite, een echte zilverlaag op een tand is aangebracht.



De tanden



Om tanden te kunnen verzilveren hebben we uiteraard echte tanden nodig. Die had ik nog van vroeger. Om mooie modellen van die tanden te kunnen gieten in metaal hebben we een mooie gietvorm nodig.



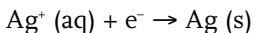
De gietvorm moet niet te duur zijn, de oorspronkelijke tand niet beschadigen, bestand zijn tegen hoge temperaturen en meerdere keren te gebruiken zijn zodat we een aantal modellen kunnen maken. Om dit te realiseren ben ik naar een tandarts gegaan voor advies en met de stiekeme hoop een gietvorm te kunnen regelen. Tandarts M. Gadellaa uit Zeist bleek mij graag te willen helpen en we hebben een viertal vuurvaste mallen gemaakt van verstandkiezen.



Als gietsel wilde ik in eerste instantie lood nemen omdat het een relatief laag smeltpunt heeft. Dit werkte echter niet. Het smolt niet boven de gasbrander, noch op een lepeltje, noch op een porseleinen schaal. Een materiaal dat wel gemakkelijk smelt is soldeertin, een legering van en lood en zink. Het smelten gebeurde op een lepeltje boven een gasbrander. Volgens werd het gesmolten soldeertin vanuit het lepeltje in de gietvorm gegoten. Na het open knippen van de eerste gietvorm was de eerste tand gerealiseerd. Een enkele is mislukt vanwege lekkage in de gietvorm maar het resultaat waren vier gegoten tanden.

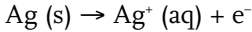


Het verzilveren is in principe heel simpel. Het draait allemaal om de halfreactie



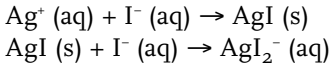
Bij elektrolytisch verzilveren wordt er een spanning gezet op een zilvernitraat oplossing. Onder invloed daarvan verpaatsen de positieve zilverionen zich naar de negatieve elektrode. Daarop zal volgens bovendaande reactie zilver neerslaan. Omdat de zilverconcentratie constant moet blijven moet de positieve elektrode bij voorkeur van zilver zijn. Daar zal dan

het omgekeerde gebeuren van bovenstaand proces:



Uit de mij beschikbare literatuur bleek dat het aantal zilverionen dat in een bepaalde tijd wordt getransporteerd niet te hoog moet zijn. Een concentratie van een 0,5 molair is voldoende. Verder moet de afstand tussen anode en kathode constant gehouden worden om het aantal variabelen te beperken.

Om de zilver beter te laten hechten bleek het mogelijk te zijn om met een complex van zilver- en iodide-ionen te werken:



Hierbij moet rekening worden gehouden met het feit dat er nu aan de anode jodium kan ontstaan door de oxidatie van jodide-ionen. Het jodium kan aan de kathode jodide worden en daar zorgen voor de neerslag van het gele zilverjodide. Om deze verkleuring tegen te gaan moet er een halfdoorlaatbare scheiding tussen de anode en de kathode komen.

Een commercieel meer gangbaar complex is dat van zilvermet cyanide-ionen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het ion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ om een hoge kwaliteit van aangehecht zilver te kunnen bewerkstelligen. Deze complexvorming was echter uitgesloten vanwege de kans op het ontstaan van de verbinding HCN, ook wel bekend als blauwzuur. Deze stof ontstaat wanneer een cyanide-verbinding in aanraking komt met een zuur. HCN is zeer giftig vanwege de bindingsmogelijkheid, via de longen, met het hemoglobine in ons bloed. Hemoglobine bindt normaliter zuurstof in de longen en zorgt voor het zuurstoftransport door ons hele lichaam. Cyanide bindt ook met hemoglobine en neemt de plaats van de zuurstof in omdat deze binding zo'n 700 maal zo sterk is als de binding met zuurstof. Op deze manier kan het bloed geen zuurstof meer vervoeren en is een blootgestelde aan blauwzuur afhankelijk van de dosis binnen enkele seconden bewusteloos en treedt binnen enkele minuten de dood in.

De experimenten op school

Amperage is een eenheid voor de elektrische stroom in een stroomkring. De elektrische stroom is een maat voor de hoeveelheid lading die per seconde door een elektrische geleider gaat. Een andere eenheid voor Ampère is het aantal Coulomb per seconde. Coulomb is een afgesproken ladingeenheid waarin de lading van een elektron bekend is. Eén Ampère is het transport één Coulomb per seconde. Door de stroomsterkte in een elektrolyse te meten kun je berekenen hoeveel zilver er na verloop van tijd is neergeslagen.

Voor de omzetting van één zilverion in een zilveratoom is één elektron nodig. Één elektron heeft een lading van $1,6021765 \cdot 10^{-19}$ Coulomb. Voor de omzetting van één mol zilverion in één mol zilver is één mol elektronen nodig, ofwel $6,02214 \cdot 10^{23} * 1,6021765 \cdot 10^{-19} = 9,64853 \cdot 10^4$ Coulomb. Deze fundamentele constante is naar de fysicus Michael Faraday (1791-1867) vernoemd, een Engelse boekbinder die gegrepen raakte door het verschijnsel elektriciteit, toen een hot item.

Stel nu dat we tien minuten lang verzilveren bij een stroomsterkte van vijf Ampère, dan is er 600 seconden lang 5 Coulomb per seconde, dus in totaal $5 * 600$ Coulomb, verplaatst. Een zilverion heeft een lading van $1,6021765 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, dus zijn er $5 * 600 / 1,6021765 \cdot 10^{-19}$ zilverionen neergeslagen als zilveratomen, ofwel $5 * 600 / (1,6021765 \cdot 10^{-19} * 6,02214 \cdot 10^{23})$ mol zilver. De algemene formule die voor deze berekening wordt gehanteerd, is:

$$M = I * t / (n * F)$$

met

M voor hoeveelheid neergeslagen metaal ionen in mol
 I voor de stroomsterkte in Ampère
 t voor de tijd in seconden
 n voor de lading van het metaalion
 F voor de constante van Faraday

Alle experimenten deden we met een concentratie zilverionen, uit AgNO_3 , van 0,5 mol per liter bij een spanning van 3 Volt. Als anode, de positieve elektrode, gebruikten we zilverdraad dat we van Erik Dijk hadden gekregen. Om de stroomsterkte te kunnen regelen gebruikten we een schuifweerstand van 10.000 Ohm.



Het AgI_2^- -complex maakten we door aan de zilvernitraat-oplossing een verzadigde KI-oplossing toe te voegen. Je ziet dan eerst een neerslag van zilverjodide ontstaan. Maar dat verdwijnt weer als er een overmaat jodide-ionen ontstaat. Je hebt dan een oplossing van het AgI_2^- -complex die natuurlijk iets minder geconcentreerd is dan 0,5 M. Bij het werken met dit complex werd de anode omringd met een stukje dialyseslang om te voorkomen dat daar gevormd jodium de kathode, de negatieve elektrode, zou kunnen bereiken.



opstelling

Voor het ontvetten van de kathode gebruikten we hexaan.

Voor het mechanisch verwijderen van oxides op het oppervlak van de kathode gebruikten we schuurpapier en/of een mesje. Voor het chemisch verwijderen van oxides gebruikten we een 10 % salpeterzuur oplossing, ofwel 1,6 mol per liter.

In een enkel geval hebben we de kathode eerst elektrolytisch verkoperd in een 0,5 M CuSO_4 -oplossing met een koperen anode bij een spanning van 3 Volt en een stroomsterkte van 5-10 milli-Ampère gedurende ongeveer 5 minuten.

De resultaten zijn hieronder in tabel weergegeven.

zilverlaag



experiment nummer	voorbehandeling kathode	vorm zilver	molariteit mol L ⁻¹	spanning V	stroomsterkte A	tijd minuten	resultaat kathode
1	–	Ag^+	0,5	3		5	glinsterend neerslag mogelijk zilver
2	–	AgI_2^-	<0,5	3		150	zilverlaag niet schuurvast
3	schuren snijden	AgI_2^-	<0,5	3		60	zilverlaag niet schuurvast
4	ontvetten oxides verwijderen verkoperen	AgI_2^-	<0,5	3	1-2	150	zilverlaag niet schuurvast

Conclusies

Het is gelukt om wit zilver te laten hechten op het soldeertin. We haalden iedere keer zo ongeveer al het zilver uit de oplossing. Nemen we bijvoorbeeld proef vier, dan is de hoeveelheid zilver die volgens de eerder genoemde formule neergeslagen zou moeten zijn, zo'n $1,5 \cdot 60 \cdot 150 / 9,64853 \cdot 10^4$ mol zilver, ofwel zo'n 15 gram terwijl er maar een tiende van die hoeveelheid in de oplossing zat.

De kwaliteit van de hechting was echter niet toereikend. De zilverlaag is grof, korrelig en handvast, maar niet schuurvast.

De methode met een grove voorbehandeling door middel van het 'wegnijden' van het oppervlak geeft het beste resultaat qua hoeveelheid aangehecht zilver als wel de kravastheid van de laag.

De zilvercomplexvorming met jodide-ionen leek van cruciaal belang in de experimenten maar dat was het voor het verzilveringsproces waarschijnlijk niet. Ook in het experiment met een eenvoudige zilvernitraat-oplossing hebben we waarschijnlijk een laag zilver op het soldeertin gekregen.

Jammer genoeg droeg de voorverkoperingsbehandeling niet bij aan een beter resultaat hoewel dat wel de verwachting was. De keuze van het te verzilveren materiaal is achteraf vrij ongelukkig gebleken.

Helaas restte mij geen tijd meer om nog verdere experimenten te doen om een hechte, glanzende zilverlaag te bewerkstelligen.

Verzilvering is een proces dat zeer nauw luistert waarbij veel variabelen zijn die het resultaat beïnvloeden. Dat bleek wel toen ik uiteindelijk contact opnam met Ton van de Ven, professioneel 'plater' van metalen. Niet alleen vertelde hij mij dat soldeertin één van de slechtste metalen was die we hadden

kunnen kiezen omdat de metalen in de legering zo onedel zijn, ook bleek pas bij een bezoek aan zijn bedrijf wat we wel hadden moeten doen. Als dat had gekund. Want, zoals gezegd, dat was uitgesloten vanwege het gebruik van cyaniden.



resultaat op school

Uitstapje naar de praktijk



dompelzilver

In Schijndel, bij Eindhoven, staat het bedrijf Plating Service. Ik mocht daar een kijkje komen nemen hoe het in de praktijk in zijn werk ging. Na een rondleiding in het bedrijf kreeg ik het verzilveringsproces te zien.

Het soldeertinnen model van mijn tandje onderging het volgende proces:

- Allereerst werd het metaal gepolijst op messing borstels. Dit om het metaal schoon te maken.
- Het tandje werd vervolgens kathodisch ontvet in een oplossing waarin o.a. natronloog zat. Kathodische ontvetting berust op het ontstaan van waterstofgas aan de kathode. De belletjes blazen het vuil van het oppervlak. Met stroom ontvetten is effectiever dan enkel een dip in bijvoorbeeld een ontvettingsoplossing.
- Hierop volgde de cyanidedip. Het model werd gedompeld in een waterige oplossing met cyanide-ionen erin om het metaal met cyanide in aanraking te brengen zonder dat het wordt aangetast.
- Vervolgens werd het metaal voorverzilverd. Het voorverzilveringsbad zorgt voor een hechttingslaag waardoor er geen zo geheten 'dompelzilver' ontstaat. Dit zou een slechte hechting veroorzaken. De tand gaat onder stroom in het bad met veel cyanide en weinig zilver. Dit 'zilverstrikebad' zorgt voor een dunne laag zilver waarop de definitieve laag goed zal hechten.
- Tenslotte onderging het model een zilverbad. Hierin zit o.a. ca. 100 g/L zilverzout. In dit bad wordt de uiteindelijke zilverlaag gevormd. Naarmate er meer stroom wordt doorgeleid en de verblijftijd langer is, verkrijgt men een dikkere zilverlaag.

Na elk bad werd het model afgespoeld alvorens het metaal een volgend proces onderging. Tezamen met het glansmiddel in het zilverbad zorgde dit proces voor een mooie zilveren laag op het metaal. In totaal duurde het nog geen vijf minuten.

Vakmanschap is meesterschap! Bedankt Plating Service!

*professioneel
resultaat*



Eén van de meest imposante voorbeelden van de gouden kunsthistorie van de bewoners van de Andes is de Coricancha, een tempel uit de Inca-cultuur in Cusco. Deze tempel, gebouwd ter ere van de zonnegod, zou zijn bedekt met gouden platen. Zelfs de stenen zouden bij elkaar worden gehouden met gesmolten zilver en goud als cement. Dit zou dan ook de aanleiding zijn geweest voor hun vernietiging, voor het verzamelen van het goud en zilver, althans volgens El Inca Garcilaso de la Vega (1539-1616) in zijn *Comentarios Reales de los Incas* van 1609.

Het meest spectaculaire gezicht echter zou de Tuin van de Zon zijn geweest, waarin planten, bomen, dieren en levensgrote mensen stonden die uit goud en zilver waren gegoten.

Een interessant aspect van deze geschiedenis is uiteraard de vraag waar zij de benodigde stroom vandaan haalden voor deze elektrochemische processen die nauw luisteren, zoals we aan den lijve in onze eigen experimenten hebben onderzocht. Deze vraag brengt ons bij de Bagdad batterij.



De Bagdad-batterij

Het was in 1938 dat er bij Khujut-Rabat, vlakbij Bagdad in hedendaags Irak, door de Duitse archeoloog Wilhelm König een dertien centimeter hoge pot van klei werd gevonden. Uit de gesloten pot stak een stuk van een koperen cilinder die een stuk ijzer omsloot. Uit modern onderzoek bleek dat de holte in de pot gevuld was geweest met een zure vloeistof, waarschijnlijk azijn of wijn.

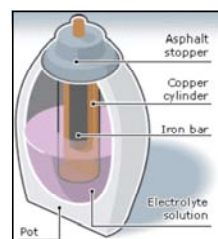


König verloor zijn tijd niet door een grootschalig onderzoek naar de vreemde potten op te starten. Voor hem stond het vast dat het een batterij moest zijn. Hij publiceerde zijn vindingen wel maar na de Tweede Wereldoorlog werd de batterij vergeeten.

Van de verhalen over de ontdekking zijn zestig jaar later meerdere versies bekend. Sommige zeggen dat de batterijen al in het Oudheidkundig museum van Bagdad lagen. Anderen zeggen dat König ze zelf heeft opgegraven. De batterijen –er zijn er nu twaalf bekend– zijn nu nog het bewijs dat verloren beschavingen hun tijd ver vooruit waren naar onze begrippen. Het is niet voor het eerst in de geschiedenis van de mens dat een uitvinding is vergeten.



Archeologen beweren dat deze batterijen uit de periode komen waarin de Parthen over het Perzische rijk heersten, van 170 voor Christus tot 226 na Christus. Waarvoor ze dienden is omstrede. Er zijn mensen die beweren dat de batterijen van wezens van buiten de aarde afkomstig waren. Maar de materialen die ervoor zijn gebruikt zijn, klei, koper en ijzer, werden veel gebruikt in die tijd. Die hoefden niet van Mars te komen. Wat wel opvallend is, is dat de Parthen erachter zijn gekomen dat er een reactie plaatsvindt tussen een zuur en een metaal wanneer die in aanraking komen met elkaar. Waarschijnlijk is dat bij toeval ontdekt want de Parthen stonden bekend om hun vaardigheid in het vechten, niet in de wetenschap.



Slot

Rest mij te zeggen dat verzilvering een proces is dat zeer nauw luistert. Helaas bleek tachtig uur niet toereikend om het verzilveren zelf te ontdekken en te perfectioneren maar ik heb in ieder geval veel geleerd over het galvaniseren.

Ik wil graag de volgende mensen bedanken: Fred Dijs, Sigrid van Ede, Judith van Swelm, Erik Dijk, Ton van de Ven en Lian Gadellaa voor hun hulp en deskundigheid.



Literatuur

Chemie Overal

Binas

Wikipedia

Arqueologia Americana, Miguel Rivera Dorado, Maria C. Vidal

Lorenzo, Sintesis Editorial, 1998

www.ganoksin.com

Google

