

Sølvs betydning for Europas befolkning

Trods det, at sølv i dag ikke betragtes nær så fint og dyrt som guld, har metallet alligevel haft en ganske særlig betydning i historien

Af Erik Larsen og Kristian Jensen, Institut for Grundvidenskab, Det Biovidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet

Sølv har haft en helt enestående betydning for den historiske udvikling og det på trods af den ringe mængde sølv, som findes i jordens skorpe med en koncentration på kun 0,07 ppm, altså blot 0,07 g sølv pr. ton sten. Alligevel blev sølvudvinding starten på metallurgien. Allerede fra det fjerde årtusinde f.v.t. har man mange steder i Lilleasien og Europa fundet tegn på udvinding af sølv fra blyholdig erts. Der var som regel tale om en mineralforekomst, som indeholdt en blanding af bly-, zink- og sølvsulfid. Indholdet af den Sorte Engel i Grønland kunne være en model for denne type forekomst. Fra malmen fik man ved opvarmning over en kraftig ild oxideret bly- og zinksulfiderne til oxiderne, og efter reduktion med trækul opnåede man en flydende blanding af bly, zink og sølv. Af de tre metaller er kun sølv et ædelt metal, og det alene vil forblive som et rent metal ved opvarmning i atmosfæren. Bly og zink vil atter oxideres til oxiderne som kan skummes af smelten. Så længe sølvet indeholder bly eller zink, vil der ved luftoxidation dannes et mat lag, som ødelægger sølvets spejlende overflade.

Tidlige værdimål

I det græksprogede land Lydien i Lilleasien fandt man i årene 700-600 f.v.t. større forekomster af sølvholdig blyerts samt gedigent sølv (metallisk sølv). Ofte var sølvet ikke rent, men indeholdt også guld, uden at man tog det så nøje. Den ændrede glans erkendte man og kaldte legeringen med guld for elektrum. Prisforholdet mellem de rene metaller, guldpris/sølvpris, var formentlig kun af størrelsen 3, mens den i dag er ca. 80. Guld er da også langt mere sjældent, end sølv er, især fordi det findes mere spredt. For resten blev det meste guld dengang nok udvundet af Jason med det gyldne skind og hans fæller. De anbragte om efteråret fåreskind i bækkens bund for om sommeren at tage det op. Så var det tunge guldstøv i vandet blevet aflejret, efter at det var frigjort af klippematerialet ved erosion.

Arkæologer har fundet sølvsmykker i grave fra langt tilbage i tiden. Derfor ved vi, at man ret tidligt er begyndt at bruge sølvsmykker og dele af dem som betalingsmiddel. Man har simpelthen fundet mange eksempler på itubidte smykker. Denne anvendelse tog til og medførte, at tyk sølvtråd blev en almindelig smykkeform. En sådan sølvtråd kunne svare til en fyldt tegnebog, hvor man fra smykket kunne bide smådele af til betaling, på samme måde som man tager penge fra tegnebogen. Der har sikkert været tale om heftige diskussioner ved hver handel for at fastsætte en byttepris. Alligevel har det været lettere at bruge end det ældre værdimål kvæg. Vores ord *penge* kommer af det latinske *pecus*, der betyder kvæg. Det kendes også fra ordet *pekuniær*. Den indiske *rupee* har sin oprindelse i *rupa*, der betyder okse. Det oldgermanske ord for fæ (vistnok vie) og engelsk fee er også relateret. Som bekendt hedder penge på fransk, l'argent, og det betyder jo sølv.

Traditionen vil vide, at den lydiske kong Krösus som den

første slog sølv- og guldmønter omkring 560 f.v.t. Med en sølvmine og en nyopfundne handelsfacilitet, penge, blev han, hvad vi forstår ved en rigtig Krösus. Han blev umanerlig rig og betydningsfuld.

Politisk magt, militær magt og kultur følger sølv

Persien havde nu en tid lettere ved at understøtte store hære, end nabolandene havde. Landet kunne også ofre penge på videnskab og andre kulturelle aktiviteter, og det betød, at Persien blev kulturens midtpunkt. Den senere kong Dareios oplevede nok kulminationen for Persien (ca. 500 f.v.t.). Han styrede et enormt rige, der inkluderede alt fra Indus-dalen til og med Ægypten. Han anlagde den første »Suez-kanal«, byggede mange byer, hvoraf Persepolis ansås for verdens prægtigste stad, og han byggede veje i stor stil for at kunne holde sammen på det store rige.

Europa har fået den kulturelle arv fra Athen, fordi byen havde sølv til at opruste sit forsvar i kamp mod persernes konge, Xerxes. Det kendte slag ved Marathon handlede om kontrol over sølvminer, og da athenenserne vandt, fik grækerne tid til at udvikle deres kulturelle liv. Med sølv kunne man købe sig til mad, våben og soldater og nogle kunne få tid til at udforme videnskab og kultur.

Hvad bruger man sølvet til

Dette emne er vel stadig primært forbeholdt økonomer, men nogle overvejelser kan være på sin plads. Sølv blev dels brugt til smykker og husgeråd og dels til penge. I alle tilfælde blev sølvet spredt ud. Tænk blot på, hvor meget sølv der er fundet i danske jernaldergrave. Det er mest sølv fra romerriget, og det bevidner den tætte kontakt, der allerede da har været mellem nord og syd i Europa. Vore forfædre blev i høj grad soldater i den romerske hær, og vi handlede relativt intenst med folk sydpå. Endnu voldsommere handel har Grækenland og siden Rom haft med den orientalske verden, hvorfra mange luksusvarer kom.

Man higer og søger

Alle nationer ønskede sig sølvminer, og havde man dem ikke hjemme, så søgte man dem uden for grænserne og generelt mod vest. Der lå det uopdyrkede land. Grækere og fønikiere var særlig gode søfolk, og fra den græske kulturkreds koloniseredes Sicilien, Italien, Sardinien og den spanske østkyst. Fønikierne dannede i første række kolonien Karthago i Nordafrika, og herfra bosatte man sig også på Sicilien og på den spanske kyst. Det førte til en voldsom rivalisering mellem Karthago og de græske byer. Især da begge samfund fandt sølv i Spanien.



Figur 1. Den lydiske løve på en mønt fra ca. 560 f.v.t., hvor det egentlige motiv er oxen, hvis værdi mønten modsvarer.

Princippet om sølv som bærer af kultur samt af politisk og militær magt gjaldt naturligvis stadigvæk, men i store dele af den gamle verden var der kun meget lidt sølv, og det var i høj grad spredt hos indvånerne. Dette faktum havde en aldeles ødelæggende effekt på international handel og dermed også på befolkningernes velfærd.

Det skete, at man gjorde mindre fund af sølv, som kunne få et land til kortvarigt at lyse op militært, politisk og måske også kulturelt.



Figur 2. Smuk romersk mønt, og så kan man vel gætte, at sølvet er fra Spanien.

Danske forhold

Danmark var involveret i vikingetidens handel, der førte til en stor transport af sølv fra Rusland til Vesteuropa. Der var tale om en vigtig kilde til velstand i Nordeuropa på den tid. Fortjenesten ved sølvtransporten blev formentlig mest brugt til det umådelige kirkebyggeri lige efter vikingetiden. Senere troede man, at en sølvmine i Norge kunne gøre det dansk-norske rige til en stormagt. Kong Christian IV (1588-1648) påbød alle landets kirker, at der den 16. marts 1624 skulle afholdes taksigelser, fordi Kongsberg-minen var fundet. Han havde faktisk selv kun udgift af minen, som dog gav hans efterfølgere mere end nok til at betale gælden. Der var dog ikke sølv nok til stormagtsdrømmene, når udnyttelsen blev foretaget af danske konger.

Nutidens politik, militær og kultur

Det har senere vist sig, at Nordamerika havde store sølvforekomster, og i det 20. århundrede blev kultur, politik og militær domineret af netop USA, Rusland og Japan, der alle havde rige sølvforekomster. Samtidig kom et nyt handelsobjekt frem, som gjorde sølv rangen stridig som handelsformidler og magtindikator - olien. Som med sølvforekomster vil olieforekomster en tid være vigtige for de nationer, der vil dominere militært, politisk og kulturelt, og det bliver interessant at følge udviklingen, som synes at forløbe meget hurtigere nu, end den gjorde f.eks. i romernes tid. En moderne krig varer jo samme antal dage, som den kunne tage år på Hannibals tid (men er til gengæld meget dyrere).

Men sølv skal ikke kun ses i et økonomisk perspektiv. Rige mennesker drak førhen vand af sølvkander, og det var faktisk ikke kun fordi, det var flotte kander. Sølv har særlige oligodynamiske effekter. Sølv(ioner) er nemlig noget af det mest toksiske, man har, over for primitive livsformer, såsom bakterier, amøber og svampe - nogle af menneskehedens værste svøber og sygdomsfremkaldere gennem tiden. En sølvkande vil automatisk desinficere sit vandige indhold. De rige mennesker, der førhen drak vand fra sølvkander, havde alene af denne grund en betydelig bedre overlevelse end andre.

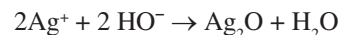
Sølv – kemisk set

Sølv kaldes meget ofte for et møntmetal. Det samme gør kobber og guld, og de hører alle tre til i det periodiske systems første undergruppe.

Normalt benytter man den regel, at grundstoffer optræder i oxidationstrin, der er lig med gruppenummeret, men netop disse tre stoffer kan godt snyde, og sølv kan faktisk optræde med oxidationstrin +2 og +3.

Ædle metaller egenskaber

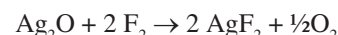
Sølv og guld kalder vi ædle metaller, fordi de af en hvilken som helst af deres kemiske forbindelser vil danne de fri metaller ved høj opvarmning. Ædle metaller har andre særlige egenskaber. De kræver stærkt oxiderende syrer for at opløses, og de danner ikke hydroxider, men oxider. Det er velkendt, at sølvioner i vand reagerer med base og giver det mørkebrune oxid:



Sølv(II)-forbindelser

Nu er det naturligt at spørge sig selv, om det blot er lidt vanskeligere at oxidere sølv(I) til sølv(II) eller sølv(III) end at oxidere de to andre metal(I)ioner? Med stærke oxidationsmidler har man lavet det sorte Ag_2O , som formelt kunne være sølv(II)oxid. Det er imidlertid diamagnetisk og kan derfor ikke indeholde sølv(II)ioner, der skal have et ulige antal elektroner. En nøjere undersøgelse har da også vist, at stoffet i virkeligheden er $\text{Ag}^1\text{Ag}^{III}\text{O}_2$, med lineært koordineret Ag(I) og firekoordineret, plane Ag(III) -enheder. Sidstnævnte enhed har sølv(III) med elektronkonfigurationen $4d^8$, og det medfører som ved Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) og Au(III) plane, firekoordinerede og diamagnetiske enheder.

Med fluor omdannes sølv(I)oxid eller sølvchlorid til det farveløse sølv(II)fluorid:



Her er tale om et nyttigt stof til at introducere fluor i organiske forbindelser. Man kan altså fornemme, at sølv(I) blot er vanskeligere at oxidere end Cu(I) og Au(I) . Netop for at lave AgF_2 benytter man sig af det mest oxiderende, vi har, nemlig F_2 , men det er faktisk ret let at oxidere Ag^+ i stærk phosphorsyre. Der dannes formentlig en koordinationsforbindelse mellem Ag^{2+} og to eller flere phosphationer. Det magnetiske moment for sølv(II) er bestemt til 1,7-1,8 BM svarende til 1 uparret elektron.

Ligandstabilisering af oxidationstrin

Det er velkendt, f.eks. fra cobalt(II)/(III) koordinationsforbin-

Pipettecenteret

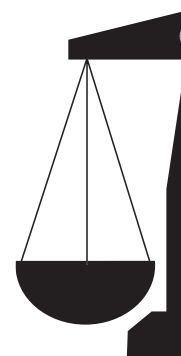
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



SKANLAB

MM 301 Svingmølle

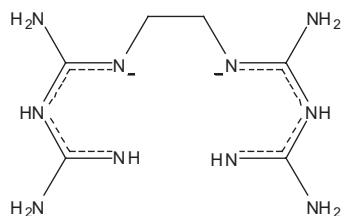
Retsch
Reproducerbar formaling
og kornstørrelsesanalyse



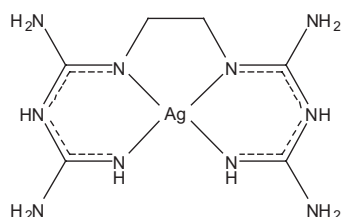
Velegnet til nedbrydning af biologiske celler i f.m. DNA/RNA undersøgelser.

Tlf. 47 38 10 14 www.skanlab.com

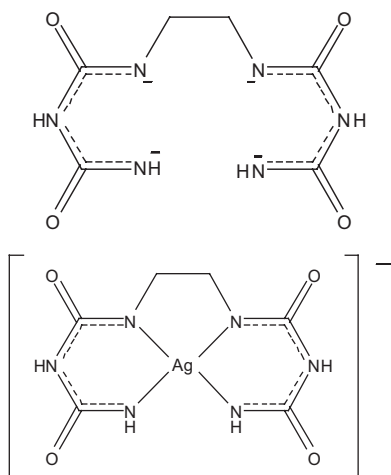
delser, at nogle ligander stabiliserer det ene af de to oxidationstrin. Sølvioner har også sine præferencer. En ligand som en (bigH)₂, I, der favoriserer plan firekoordination,



giver med svage oxidationsmidler mulighed for at lave sølv(II) koordinationsforbindelsen II. Ved kraftig oxidation kan sølv(III) koordinationsforbindelsen opnås.



Omvendt er det måske velkendt, at cyanid stabiliserer oxt +1. Man får således let [M(CN)₂]⁻ af alle tre grundstoffer. Bemærk igen, at i oxt +1 er koordinations-tallet 2 det almindelige ved simple ligander i vandig opløsning. Sluttelig kan nævnes, at liganden enD(biuretH₂)₂, III, med sine høje ladning, 4-, gør det let at oxidere sølv til [Ag^{III}(en(biuret))₂]⁻, IV.



Der er i virkeligheden blot små forskelle på de tre møntmetal-ioners evne til at oxideres fra oxt +1 til et højere. Med den rigtige

ligandopbygning og den rette ladning får man sølv(III) i et snuptag. Dvs. at sølv er lige så sær i sin opførsel som kobber og guld, idet vi netop har set, at det er let at fremstille sølv(II) og sølv(III)-forbindelser fra aquasølv(I)ionen. Derfor er det måske værd at diskutere, hvorfor alle tre metalioner kan oxideres ud over oxt +1.

Lidt tal

En diskussion af stabiliteten af oxidationstrin kunne hurtigt udvikle sig til indviklet kvantekemi, som vi her vil undgå. Man skulle tro at kobber(I) med elektronkonfigurationen [Ar]3d¹⁰ ville være stabil og hindre oxidation til kobber(II) med konfigurationen [Ar]3d⁹, og sådan er det også i gasfasen jf. nedenstående ioniseringsenergier.

Ioniseringsenergierne i gasfase for de tre møntmetaller er vist i nedenstående tabel reproduceret fra [1].

Gasfasereaktion	Ioniseringsenergi/MJ mol ⁻¹
Cu → Cu ⁺ + e ⁻	0.7255
Ag → Ag ⁺ + e ⁻	0.7310
Au → Au ⁺ + e ⁻	0.8901
Cu ⁺ → Cu ²⁺ + e ⁻	1.9579
Ag ⁺ → Ag ²⁺ + e ⁻	2.074
Au ⁺ → Au ²⁺ + e ⁻	1.98

Imidlertid er det sandsynligt, at den højere ladning og mindre radius hos Cu²⁺ sammenlignet med Cu⁺ giver en stærk forøgelse af koordinationsforbindelsers stabilitet i det højere oxidationstrin. Derfor bliver det muligt at danne f.eks. [Cu(OH₂)₄]²⁺. Ved sølv er der kun en lille forskel fra stabilitetsforholdene som de kendes ved kobber, men nok til at resultatet falder lidt anderledes ud, idet vi kender sølv(I) godt, mens sølv(II) og sølv(III) kun optræder relativt fragmentarisk.

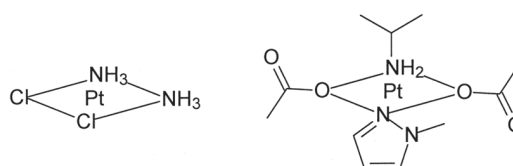
E-mail-adresse
Erik Larsen: erik@life.ku.dk

Reference
1. J.E. Huheey, Chemistry, 3rd ed., Harper Intern. SI ed., 1983

Nyt om...

....transplatin og cancer

Cisplatin 1 har længe været et værdifuldt middel mod visse cancerformer som testikelcancer.



Forbindelsen har imidlertid en række alvorlige bivirkninger. Det viser sig, at en række transplatinkomplekser har en tilsvarende antitumoraktivitet. Da man endvidere har henført bivirkningerne til anvendelsen af Cl som leaving group, har man udskiftet disse med acetat og fremstillet den viste forbindelse, som har færre bivirkninger og stadig har antitumoraktivitet.

Carl Th.

New antitumour active platinum compounds containing carboxylate ligands in trans geometry: *Dalton Transactions* 2006, side 1020.

Sanitære produkter

Plast produkter

High-purity fittings

Swagelok swagelok.dk