

Zagyai Péter

Ál-Gebertől a vízmentes királyvízig avagy a fém, ami szinte mindenben oldódik

Az arany kémiai ellenálló, hogy csak királyvízben (tömény salétromsav és tömény sósav elegyében) oldódik – hangzik a jól ismert állítás. A következőkben be fogjuk mutatni, hogy ez nagyon távol áll a valóságtól, és a – kissé túlzó – alcím pont arra a fémre vonatkozik, amire a legkevésbé gondolnánk.

Az arany kémiai ellenállóképessége, azaz oxidációra való igen gyenge hajlama évezredekken keresztül jól ismert tény volt. Sokáig úgy tartották, hogy az arab (vagy perzsa) Abu Mūsā Jābir ibn Hayyān (Dzsábir ibn Hajján, latinosan Geber) jött rá az arany „elpusztításának”, azaz kémiai oldásának módjára, azaz ő fedezte fel a királyvizet, valamikor a 8. század végén. Fennmaradtak ugyanis Geber munkái, melyek közül többet latinra is lefordítottak a középkori Európában, és az alkimisták sokszor kiindulópontként tekintettek ezekre az alapművekre.

Kiderült azonban, hogy számos könyv – köztük a *Liber de inventione veritatis*, amelyben a királyvíz előállításának leírása szerepel – nem Geber munkája, hanem egy ismeretlen európai alkimistáé, aki Geber neve alatt „jelentette meg” műveit. (Őt több kutató is a francia alkimistával, Tarantói Pállal azonosítja. [1]) A kérdéses mű a 14. század elején, 1310 körül keletkezett, és egyik receptje a salétromsav mellett a királyvíz készítését is leírja. Vitriolból (ami ekkor valamilyen fém-szulfátot, jelen esetben rézgálicot jelentett), salétromból (KNO_3) és timsóból [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] álló keverék hevítésével vöröses színű folyadékot lehetett ledesztillálni, amely már önmagában is erősen korrozív volt, de némi szalmiáksó (NH_4Cl) hozzáadásával már az aranyat is feloldani képes oldatot kapunk. [2]

Érthető is az eljárás kémiai háttere: a kénsav (amely a magas hőmérsékleten a szulfátok hidrolízisével keletkezik) felszabadítja az illékony salétromsavat. Ha ehhez ammónium-kloridot adunk, gyakorlatilag a ma is használatos salétromsav-sósav elegyhez jutunk.

Nem lehetünk teljesen biztosak abban, hogy korábban nem fedezték már fel a királyvizet. Ismerünk olyan szövegeket [2], amelyek akár az előállításáról is szólhatnak, csak éppen nem egyértelműek és nem elég pontosak ahhoz, hogy biztosat mondhassunk róluk. A 12. századra datált indiai *Rasarnava* című alkímiai mű például zöld vitriol, kősó, pirit, antimonit, kén, salétrom, feketebors, hosszúbors és gyömbér, valamint néhány fajta gyümölcsle keverékét említi, mint ami „megöli” az összes fémeket. A zöld vitriol a kristályvíztartalmú vas(II)-szulfátot jelenti, így ha ezt a kotyvalékot esetleg desztillálták (amiről a szöveg nem beszél), valóban keletkezhetett királyvíz (a salétromsav – mint ál-Gebernél – a kálium-nitrátból, a sósav pedig a kősóból származhatott).

Egy még korábbi, 9. századi arab leírás [2] szerint lópata, számpata és kecskeszarv darabkáit trágyával letakarva kell tartani két napig, majd vitriol és szalmiáksó oldatához adni, végül desztillálni. Ebben a receptben az a kritikus, hogy vajon a szerves összetevőkből származhat-e elegendő mennyiségű nitrát a salétromsav képződéséhez. Ki kellene próbálni.

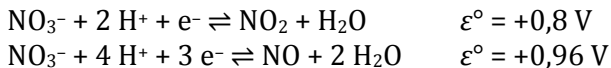
Akárki is készített először királyvizet, nem tudhatta, mi áll kémiai „agresszivitása” hátterében. Igencsak érdekes kérdés ez, hiszen jól tudjuk: sem a tiszta sósav, sem a tiszta salétromsav nem képes oxidálni az aranyat – keverékük mégis. A következőkben erre is igyekszünk magyarázatot adni.

Mindenekelőtt azonban tisztázzunk egy gyakori félreértést: a királyvíz nem old fel *mindent*, de még csak minden fémeket sem. A legegyszerűbb példa mindjárt az ezüst. Az ezüst meglehetősen ellenállónak bizonyul a királyvízzel szemben, holott jól tudjuk, a tiszta salétromsavban könnyedén feloldódik. A jelenség magyarázata az, hogy a fém felületén keletkező ezüst-klorid-film oldhatatlan bevonatként megakadályozza a további reakciót.

Jó néhány fém szintén oldhatatlannak bizonyul királyvízben: ilyenek pl. a titán, a tantál, a nióbbium, a ruténium, a ródium és az irídium. [3]

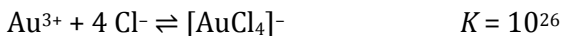
Miért nem oldódik fel az arany tömény salétromsavoldatban? A magyarázatot olvasóink nagy része kívülről fújja. Az arany standard-potenciálja olyan nagy, hogy az egyébként erős oxidálószerként viselkedő salétromsavnak is beletörik a bicskája. Valóban: az Au^{3+}/Au redoxirendszer standardpotenciálja 1,5 V, az Au^+/Au rendszere 1,7 V.

Ezzel szemben a salétromsav „oxidáló erejét” demonstráló potenciálok a következők:



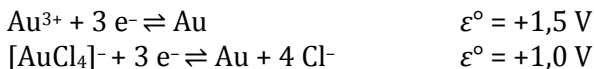
Ez bizony kevés.

Ekkor jön azonban a sósav. A jóval gyengébb oxidáló hatású sósav ($\varepsilon^\circ[\text{H}^+/\text{H}_2] = 0 \text{ V}$). De most nem is az oxidáló hatására lesz szükség! A kloridionok komplexképző sajátága a rejtély kulcsa. Az arany(III)-ionok ugyanis igen stabil komplexet képeznek a kloridionokkal. Ezt mutatja a következő egyensúlyi állandó is:



Ennek jelentőségét pedig (meseszerűen) a következőképpen érthetjük meg. Az arany nehéz oxidálhatósága azt jelenti, hogy az elektron jobban érzi magát az aranyatomokban, mint a legtöbb más kémiai rendszerben. Ha lenne valami, ami vonzóbbá tehetné az aranyionok létezését, talán szívesebben keletkeznének. Esetleg egy jó kis komplexképző? Az aranyionok vidáman omlanak a kloridionok karjába (elektronpárjába), és annyival jobban érzik ott magukat, mint csupaszon (ill. vízmolekulákkal körülvéve), hogy nem is ragaszkodnak már annyira az elektronjaikhoz.

Visszatérve a kémia nyelvére: komplexképző jelenlétében változik az arany elektródpotenciálja. A mi példánkban:



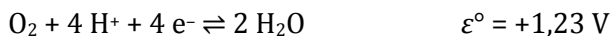
Kloridionok jelenlétében az arany tehát könnyebben oxidálhatóvá válik – ezt mutatja a standardpotenciál csökkenése. Persze ekkor is kell egy viszonylag erős oxidálószer – a királyvíz esetén a salétromsav – a reakció lejátszódásához.

Józan ésszel is belátható, hogy minél stabilabb komplexet képez egy ligandum az aranyionokkal, annál jobban lecsökken a standardpotenciál, az arany annál könnyebben lesz oxidálható – esetleg jóval gyengébb oxidálószerrel által is.

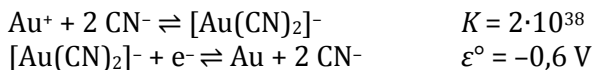
Ennek ékes példája az arany oldódása cianidionokat tartalmazó vizes oldatban, oxigén jelenlétében. Ezt a reakciót már jó száz éve használják

az arany kivonására aranytartalmú kőzetekből. Magyarországon akkor ismerkedtek meg sokan a folyamattal, amikor 2000 januárjában egy romániai aranybánya tározójából gátszakadás miatt hatalmas mennyiségű cianidtartalmú víz ömlött a közeli patakba, ahonnan hamarosan a Tiszába is eljutott, óriási pusztítást végezve az élővilágban.

A cianidion rendkívül stabil komplexet képez az aranyionokkal. Így lehetséges, hogy már a levegő oxigénje is képes lesz oxidálni a fémeket. Az oxigén egyébként meglehetősen erős oxidálószer, viszont standardpotenciálja függ a pH-tól.



Ez az érték azonban pH = 0-ra vonatkozik. Minél nagyobb a pH, annál kisebb az érték, pH = 14-nél pl. már csak 0,4 V. Márpedig cianidokkal csak lúgos közegben lehet dolgozni, különben felszabadul a nagyon mérgező hidrogén-cianid-gáz. De vessünk egy pillantást a következő adatokra:



Vagyis cianidionok jelenlétében az arany/arany(I) standardpotenciál negatívvá válik!

Végeredményben az arany oldódását a következő reakcióegyenlet írja le:



(Ebben az esetben tehát – ellentétben a királyvízzel – elsősorban arany(I)-ionok keletkeznek, bár létezik, és kisebb mennyiségben képződik az arany(III) tetraciano-komplexe is.)

Magát a reakciót egyébként Scheele (az oxigén és a hidrogén-cianid felfedezője) figyelte meg először 1783-ban. Ezzel tehát meg is dőlt (ha létezett egyáltalán) az a feltételezés, hogy az arany *csak* királyvízben oldódik. Néhány könyvben mindenesetre még ma is olvashatjuk ezt a hamis állítást.

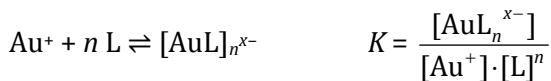
Ha már egyszer megdőlt az arany „sebezhetetlenségének” mítosza, és a királyvíz is kénytelen volt megosztania a trónját, ne álljunk itt meg: lássuk, vannak-e még más lehetőségek arra, hogy oldatba vigyük a

fémek királyát. A válasz határozott: vannak. Sőt olyan rengeteg lehetőség van, hogy a továbbiakban csak néhány, érdekesebbnek, ill. egyszerűbbnek tűnő reakcióval, ill. „oldószerrel” tudunk foglalkozni. A végére még a cikk alcíme is hihetőbbé válik talán.

A „recept” viszonylag egyszerű: szükség lesz egy, az aranyionokkal elég stabil komplexet képző ligandumra, valamint egy oxidálószerre. A lehetőségek nagy számát az adja, hogy számos ligandum képez megfelelően stabil komplexet vagy az Au^+ vagy az Au^{3+} (vagy mindkét) ionnal. A következő táblázatban felsorolunk ezek közül néhányat. A legtöbb komplex esetén megadjuk a stabilitására jellemző egyensúlyi állandó logaritmusát is. [4, 5, 10, 11]

	Au^+		Au^{3+}	
CN^-	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	38	$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	85
Cl^-	$[\text{AuCl}_2]^-$	10	$[\text{AuCl}_4]^-$	26
Br^-	$[\text{AuBr}_2]^-$	13	$[\text{AuBr}_4]^-$	33
I^-	$[\text{AuI}_2]^-$	19	$[\text{AuI}_4]^-$	48
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	28		
S^{2-}	$[\text{AuS}]^-$	39		
HS^-	$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	30		

Az egyensúlyi állandó a komplexképződési reakcióra értendő. Pl.



Szóba jöhető oxidálószer szintén nagyon sok van. Alkalmas lehet a levegő oxigénje: ilyenkor az „oldószer” tulajdonképpen a komplexképző ligandum oldata, csak éppen gondoskodni kell az oxigén folyamatos jelenlétéről, pl. keveréssel. Használhatunk elemi halogént, akár úgy is, hogy közvetlenül az oldatban („in situ”) állítjuk elő. Még erősebb oxidálószer a hipoklorit ion (OCl^-). Szóba jöhet oxidáló sav (pl. a salétromsav), vagy magasabb oxidációs állapotban lévő fémion (pl. Fe^{3+}) is. [16]

Ezek alapján lássunk néhány, egyszerűnek nevezhető megoldást az arany feloldására!

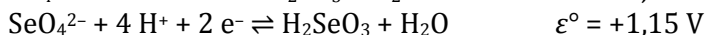
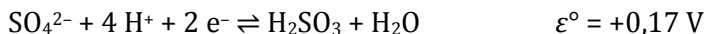
A nátrium-tioszulfát (fixírsó) oldata (oxigén jelenlétében) olyannyira bevált, hogy már ipari méretekben is használják a cianidos technológia helyett az arany kioldására. [6]

Jó megoldás lehet a sósav, amelyet klórgázzal telítünk, vagy elemi brómot adunk hozzá (Ez utóbbi az ún. brómsósav. Szobahőmérsékleten kb. 200-szor nagyobb sebességgel oldja az aranyat, mint a királyvíz. [7]). Még egyszerűbb, ha valamilyen oxidálószerrel magában a sósavban állítjuk elő a klórt: pl. mangán-dioxiddal, kálium-permanganáttal vagy hidrogén-peroxiddal. [8]

Másik lehetőség a közönséges hipó. Ebben már eleve együtt van jelen az oxidálószer (hipoklorit) és a komplexképző (klorid). Ezt a reakciót is intenzíven vizsgálják ipari szempontból. [9]

A kémiai laboratóriumok ártatlannak vélt szereplője a Lugol-oldat (KI-os jóddoldat). Ki gondolná, hogy megtámadja az aranyat? Pedig így van, a Lugol-oldat használható is aranybevonatok feloldására (eltávolítására). De azért nagyon nem kell attól félni, hogy belelőg az aranyláncunk a Lugol-oldatba: szobahőmérsékleten, szokásos jód- és jodidion-koncentráció mellett mindössze $0,1-0,2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ oldódási sebességet várhatunk. [12, 13, 14, 15]

Egy további érdekes példa a szelénsav (H_2SeO_4). Ez a vegyület – mint a képletéből is látható – a kénsav analógja (a szelén a kén alatt található a periódusos rendszerben). A kénsavhoz hasonlóan erős sav, oxidálószerként azonban még annál is erősebb. Ezt mutatják a következő standardpotenciál-értékek [19]:

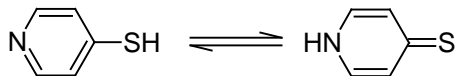


Mitscherlich már 1827-ben észlelte, hogy a szelénsav az aranyat is feloldja. Ez a tény a fenti standardpotenciál alapján nem is meglepő. Az igazsághoz azért hozzátartozik, hogy a nagyon tömény (legalább 90%-os) szelénsavoldat is csak magas hőmérsékleten (100°C felett) képes érdemleges sebességgel oldani a fémet. (0,5 ml 98%-os oldat 140°C -on például 5 óra alatt oldott fel egy 3,8 mg-os arany szemcsét egy kísérletben. 200°C felett viszont nagyon gyorsá válik a folyamat.) [17, 18]

Ezzel a szelénsav joggal pályázik a „sav, amely egyedül is feloldja az aranyat” címre. Érdekes kihívója lehet a tellúrsav (amely H_2TeO_4 formában nem, de H_6TeO_6 -ként ismert). A tellúrsav ugyanis a szelénsavhoz hasonló erősségű oxidálószer. (Izgalmas tény, hogy ugyanakkor nagyon gyenge sav.) [26]

Az eddig említett „oldószerek” közös vonása, hogy mind vizes oldat. Az utóbbi években viszont találtak olyan anyagokat is, amelyek vízmentes közegben képesek az arany oldására. [20, 21, 22] Ezek közül kettőt mutatunk be a következőkben.

Finn kutatók 2007-ben publikálták tanulmányukat [23] arról a felfedezésről, hogy 4-piridintiol „közreműködésével” az oxigén oxidálni tudja az aranyat, így a 4-piridintiol etil-alkoholos oldata levegő jelenlétében az arany új oldószere.



A 4-piridintiol molekulájában egy tiol- ($-\text{SH}$) csoport kapcsolódik a piridin 4-es szénatomjához. Érdekes (és az arany oldódása szempontjából is fontos) tény, hogy a molekula képes átizomerizálódni egy kettős kötés és egy hidrogénatom áthelyeződésével (ezt a szerves kémiában tautomerizálódásnak nevezik). Végeredményben az oxidálószer az oxigén, a piridintiol pedig a komplexképző szerepét tölti be, bár a folyamat mechanizmusa ennél bonyolultabb.

Még érdekesebb anyag a felfedezője által szerves királyvíznek nevezett egyszerű keverék, amely oxigén távollétében is képes feloldani az aranyat. Ez a piridin és a tionil-klorid (SOCl_2) elegye. [24, 25]



Mindkét anyag régóta ismert, sőt együtt is gyakran használják őket a szerves kémikusok. Aranyat oldó képességét is véletlenül, egy ilyen keverék és arany érintkezése során fedezték fel.

Az elegy hasonlít a királyvízre a tekintetben, hogy külön-külön egyik összetevője sem lép reakcióba az arannyal. A részletes vizsgálatok kimutatták, hogy ebben az esetben is komplexképződés áll a mégis bekövetkező oxidáció hátterében: a tionil-kloridból származó klorid-

ionok lesznek a ligandumok. Másrészt viszont a piridin jelenléte is elengedhetetlen: a piridinmolekula nitrogénatomja és a tionil-klorid-molekula kénatomja között kialakuló kapcsolat idézi elő utóbbi oxidáló hatásának növekedését. Érdekes egybeesés, hogy ezt az elegyet is 3:1 térfogatarányban találták optimálisan alkalmazhatónak, bár itt az oxidálószer (a tionil-klorid) van feleslegben, nem úgy, mint a királyvíz klasszikus összetétele esetén. Az arany oldódási sebességét is vizsgálták, és azt találták, hogy szobahőmérsékleten kb. 25-ször lassabb a folyamat, mint királyvízben, viszont pl. a cianidos oldás sebességét nagyjából százszorosan felülmúlja.

További kutatások felderítették, hogy a piridin helyettesíthető számos más nitrogéntartalmú vegyülettel, mint pl. a pirrol, a pirrolidin (tetrahidropirrol) vagy az N,N-dimetil-formamid.

Végül essék szó arról is, hogy mi értelme van az arany kémiai oldószerei után kutatni. Azt már említettük, hogy az aranybányászat során kulcskérdés, hogy miként lehet elkülöníteni az aranyszemcséket a hatalmas mennyiségben jelen lévő meddő kőzetektől. A cianidos technológia hátrányai és veszélyei egyértelműek, nem csoda, hogy keresik tehát az alternatív módszereket az arany szelektív és hatékony kioldására.

Másrészt viszont tudjuk, hogy az aranyat – kémiai ellenállóképessége és kitűnő elektromos vezetőképessége okán – elterjedten alkalmazza az elektronikai ipar. Nem érdektelen kérdés, hogy vissza tudjuk-e nyerni gazdaságosan a – sokszor csak kis mennyiségben jelen lévő – aranyat az elektronikai hulladékból. Noha erre a célra nem kizárólag az arany kémiai kioldása jelenthet megoldást, mégis lehet gyakorlati alkalmazása egyik-másik mixtúrának.

No és persze ott motoszkálhat a modern kori alkimisták fejében a vadászösztön is: az aranyat leteríteni akkor is szép teljesítmény, ha ma már – mint láttuk – nagyon sokféle fegyver van a kezünkben.

Irodalom

- [1] Newman, W.: New Light on the Identity of „Geber”. *Sudhoffs Archiv* (1985): 76-90.
- [2] Karpenko, V.: Some notes on the early history of nitric acid: 1300-1700. *Bulletin for the History of Chemistry* 34.2 (2009): 105.
- [3] Craig, B. D., David S. A. (eds.): *Handbook of corrosion data*. ASM international, 1994.
- [4] Brent, H., J., Atluri, V. P.: Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 4.1-2 (1988): 95-134.
- [5] Senanayake, G.: Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering* 17.6 (2004): 785-801.
- [6] Senanayake, G.: The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold. *Gold Bulletin* 38.4 (2005): 170-179.
- [7] Habashi, F.: *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 3*. Wiley-Vch, 1997.
- [8] Geoffroy, N., Cardarelli, F.: A method for leaching or dissolving gold from ores or precious metal scrap. *JOM* 57.8 (2005): 47-50.
- [9] Hasab, M. G., Rashchi, F., Raygan, S.: Chloride-hypochlorite oxidation and leaching of refractory sulfide gold concentrate." *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 49.1 (2013): 61-70.
- [10] Marsden, J., House, I.: *The chemistry of gold extraction*. SME, 2006.
- [11] Nicol, M. J., Fleming, C. A., Paul, R. L.: The chemistry of the extraction of gold. *The extractive metallurgy of gold in South Africa* 2 (1987): 870-877.
- [12] Pal, T., Jana, N. R., Sau, T. K.: Nucleophile induced dissolution of gold. *Corrosion science* 39.5 (1997): 981-986.
- [13] Qi, P. H., Hiskey J. B.: Dissolution kinetics of gold in iodide solutions. *Hydrometallurgy* 27.1 (1991): 47-62.
- [14] Wang, H. X. et al.: Study on gold concentrate leaching by iodine-iodide. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 20.4 (2013): 323-328.

- [15] Davis, A., Tran, T., Young, D. R.: Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hydrometallurgy* 32.2 (1993): 143-159.
- [16] Aylmore, M. G.: Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing* 15 (2005): 501-539.
- [17] Eddy, L. P.: The dissolution of gold by selenic acid, 1947.
- [18] Caldwell, W. E., Eddy, L. P.: The Solution of Gold by Selenic Acid. *Journal of the American Chemical Society* 71.6 (1949): 2247-2247.
- [19] Bouroushian, M.: Electrochemistry of the Chalcogens. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 57-75.
- [20] Mortier, T., Persoons A., Verbiest, T.: Oxidation of solid gold in chloroform solutions of cetyltrimethylammonium bromide. *Inorganic Chemistry Communications* 8.12 (2005): 1075-1077.
- [21] Cau, L. et al.: New powerful reagents based on dihalogen/N, N'-dimethylperhydrodiazepine-2, 3-dithione adducts for gold dissolution: the IBr case. *Dalton Transactions* 10 (2003): 1969-1974.
- [22] Nakao, Y.: Dissolution of noble metals in halogen-halide-polar organic solvent systems. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 5 (1992): 426-427.
- [23] Räisänen, M. T., et al.: Oxidation of elemental gold in alcohol solutions. *Inorganic chemistry* 46.8 (2007): 3251-3256.
- [24] Lin, W. et al.: „Organic Aqua Regia”—Powerful Liquids for Dissolving Noble Metals. *Angewandte Chemie* 122.43 (2010): 8101-8104.
- [25] Lin, W.: *Organic Aqua Regia: Discovery, Fundamentals, and Potential Applications*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [26] Wiberg, N.: Holleman-Wiberg's inorganic chemistry. *Academic Press, New York* (2001): 592-593.