

znatno smanjuje tlačna čvrstoća betona. Kako bi se spriječila ta vrsta loma, treba smanjiti nominalno posmično naprezanje asocirano fleksijskoj čvrstoći presjeka zida. Ako je posmična čvrstoća presjeka uključjenja zida, koja se ostvaruje nazubljenošću naprsline i djelovanjem vertikalnih šipaka kao moždanika, male na, moguć je lom zbog klizanja zida uzduž horizontalne naprsline na njegovu donjem kraju (*e*). Kosim šipkama u oba smjera posmična se čvrstoća može znatno povećati.

I pri jakim potresnim uzbudama zidovi često ostaju u elastičnom području, bilo zbog znatne čvrstoće nosive konstrukcije kao cjeline, zbog odizanja zida od podloge pri maloj gravitacijskoj sili u temeljnoj stopi, ili zbog plastične deformacije podloge temelja, tj. tla, i time odterćenja zida prije nego što se on počne plastificirati.

R. Rosman

LIT. R. Rosman, Proračunavanje zidova za horizontalno opterećenje. Zavod za betonske konstrukcije AGG fakulteta u Zagrebu, Zagreb 1962. – R. Rosman, Statik und Dynamik der Scheibensysteme des Hochbaues. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1968. – R. Rosman, Berechnung gekoppelter Stützensysteme im Hochbau. W. Ernst & Sohn, Berlin–München–Düsseldorf 1975. – M. Laredo, Grands Batiments. Editions Eyrolles, Paris 1977. – Structural Design of Tall Concrete and Masonry Buildings. Council on Tall Buildings and Urban Habitat, New York 1978. – R. Rosman, Erdbebenwiderstandsfähiges Bauen. W. Ernst & Sohn, Berlin–München 1983. – T. Paulay, H. Bachmann, K. Moser, Erdbebenbemessung von Stahlbetonhochbauten. Birkhäuser Verlag, Basel 1990. – E. Czesielski, Bau-technik VI – Massiv- und Stahlbau. Springer-Verlag, Berlin 1993. – E. Booth, Concrete Structures in Earthquake Regions. Longman, Essex 1994. – Council on Tall Buildings and Urban Habitat, Structural Systems for Tall Buildings. McGraw-Hill, New York 1995.

R. Rosman Z. Vrkljan

ZLATO (Aurum, Au), kemijski element s atomnim brojem 79 i relativnom atomnom masom 196,9667. Svrstava se u teške i plemenite metale, a nalazi se u I. B podskupini periodnog sustava elemenata, zajedno s bakrom i srebrom. U prirodi postoji samo jedan stabilni nuklid zlata masenog broja 197. Brojni su radioaktivni izotopi zlata masenih brojeva 177 do 204. Vrijeme poluraspada radioaktivnih nuklida iznosi od 3,9 s za ^{193}Au do 183 dana za ^{195}Au . Elektronska je konfiguracija zlata $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$, ima, dakle, popunjene podljuske *4f* i *5d* te jedan elektron u valentnoj ljusci. Iako takva konfiguracija upućuje na postojanje jedne ionske vrste, zlato se pojavljuje u šest oksidacijskih stupnjeva, od -1 do $+3$ i $+5$. Usprkos bliskosti u elektronskim konfiguracijama i ionizacijskim energijama, malo je sličnosti između bakra, srebra i zlata, za što nema jednostavnog objašnjenja. Kemija zlata raznolikija je od kemije srebra. Spojevi u kojima se zlato pojavljuje kao Au^- i Au^{2+} nemaju svoje odgovarajuće spojeve u kemiji srebra. Solvatizirani elektroni u ukapljenom amonijaku mogu reducirati zlato do iona Au^- , koji je u tom mediju stabilan ($E^\ominus = -2,15 \text{ V}$). U nizu slitina MAu (*M*=Na, K, Rb i Cs) metalni se karakter smanjuje od NaAu do CsAu te se potonji može smatrati ionskim spajem Cs^+Au^- , iako postoji i molekula CsAu.

Prvi pisani tekstovi koji spominju i opisuju zlato hijeroglifski su zapisi na papirusu iz drevnog Egipta iz vremena $\leftarrow 4100$. do $\leftarrow 3900$. godine. Vjeruje se, međutim, da se zlato obrađivalo mnogo ranije. Predmeti izrađeni od zlata pronađeni su u egiptičkim grobovima iz kamenog doba. U naplavljenom obliku zlato je pronađeno u Nilu oko $\leftarrow 3500$. godine. Prvi zlatni rudnici nastali su u Egiptu u gornjem toku Nila oko $\leftarrow 3000$. godine, jer su ispiranjem zlata stari Egipćani ustanovili da je ono naplavljeno zajedno s kremenom kakvog se moglo naći u gorju iz tog dijela Egipta. Zanimljivo je da nisu iskorištavana sva nalazišta, već samo ona koja su po toni kamenja davala $100 \cdot 500 \text{ g}$ zlata, ali na području starog Egipta nije bilo nijednog nalazišta koje nije ispitano. Egipćani su razvili postupak za dobivanje gotovo potpuno čistog zlata višednevnim grijanjem komada sirova zlata s kamenom soli i željeznim sulfatom na temperaturi crvenog usijanja ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Pokus s tzv. kamenom kušnje kao metoda za provjeru čistoće zlata potječe iz $\leftarrow \text{XI}$. st. Povuče li se zlatnim predmetom preko crnog škrljavca, može se po boji traga zaključiti koliki je udio srebra ili bakra u zlatu. Postupak pozlaćivanja također su otkrili Egipćani. Etrušćani su, osim što su bili pravi majstori u tehnici granulacije i filigrana, primjenjivali zlato u zubnoj protetici. Grci su zlato obrađivali do tada poznatim postupcima i razvili su više postupaka kopanja zlata. Ideja o pravljenju zlata od manje plemenitih materijala potječe iz doba starog Egipta, iako se najčešće povezuje s alkemičarima. Pokušaji da se priredi zlato ipak su naveli istraživače na korisna otkrića, npr. porculana i rubinskog stakla. Španjolski osvajači koji su slijedili putove K. Kolumba bili su tjerani neutajivom željom za zlatom. Tako je ponovno

otkrivena metoda dobivanja zlata amalgamacijom koju su, kako se smatra, primjenjivali Rimljani krajem $\leftarrow 1$. st. Taj je postupak ostao najvažnijim načinom dobivanja zlata do kraja XIX. st. Suvremeni postupci dobivanja zlata temelje se na kombinaciji amalgamacije i cijanizacije.

Tijekom svih povijesnih razdoblja zlato je bilo poznato i cijenjeno; ono je najprepoznatljivije od svih plemenitih metala. Latinsko ime za zlato (*aurum* blistava, rumena zora) temelj je kemijskog simbola zlata. U drevna vremena čovječanstvo je poznavalo sedam metala, sedam nebeskih tijela i sedam dana u tjednu. Ne čudi da su metali (zlato, srebro, željezo, živa, kositar, bakar i olovo) i dani povezani s nebeskim tijelima (Sunce, Mjesec, Mars, Merkur, Jupiter, Venera i Saturn). Boja je često bila kriterij za povezivanje pojedinog nebeskog tijela s metalom. Zlato je tako podsjećalo na žutu Sunčevu koronu. Ti su metali, uključujući i sumpor, poznati od prapovijesti te se stoga neke od tih riječi, iako im je podrijetlo dvojbeno, ubrajaju među najstarije riječi pojedinih jezika.

Zlato zauzima poseban i jedinstven položaj zbog svojeg, širom svijeta poznatog statusa monetarnog standarda. Kroz povijest to je bila osnova po kojoj se određivala cijena materijalnih dobara i usluga. Čak i do današnjih dana ono je još uvijek temeljni standard s kojim se uspoređuje nacionalna valuta. Zlatan je novac imao važnu ulogu u gotovo svim civilizacijama od staroegipatske epohe ($\leftarrow 3400$. godine) i tek relativno odnedavno nije više moguće zamijeniti papirnatim novcem za zlato na zahtjev. Većina naroda osnoviva svoje gospodarstvo na tzv. zlatnom standardu kojim je cijena zlata čvrsto postavljena, a cijene svih ostalih roba temelje se na principu ponude i potražnje. Čvrsto postavljene cijene zlata imaju, međutim, ozbiljne posljedice za proizvođače zlata za koje proizvođačke cijene stalno rastu, dok su prodajne cijene zlata stalne.

Zlato se upotrebljava za proizvodnju nakita, luksuznih predmeta i novca. Zbog svoje mekoće ne može se u tu svrhu upotrijebiti čisto zlato, nego su to slitine zlata s drugim metalima, poglavito s bakrom i srebrom.

Kvaliteta zlata izražava se *skalom finoće* u masenim dijelovima (udjelima) čistog zlata na tisuću dijelova ukupnog metala (slitine) ili *karatnom skalom* u masenim dijelovima čistog zlata na 24 dijela ukupnog metala.

Zlato se primjenjuje i u mnogim uređajima (anode pri pozlaćivanju, dijelovi kemijskih aparatura, električni tiskani krugovi, zaštita od zagrijavanja uzrokovano infracrvenim zračenjem), u medicini, u normiranju, za bojenje stakla, porculana i emajla, kao ukras u arhitekturi itd.

Zlato je na Zemlji dosta rašireno i može se naći na mnogim mjestima, ali u vrlo malom udjelu ($\sim 4 \cdot 10^{-7}\%$), pa se zapravo smatra rijetkim elementom, iako se pretpostavlja da Zemljina kora do dubine od 16 km sadrži ~ 20 milijardi tona zlata. Kao plemeniti metal zlato se u prirodi pojavljuje uglavnom u elementarnom, metalnom obliku (samородно zlato). Prirodno elementarno zlato jest slitina koja uz $1 \cdot 40\%$ srebra sadrži bakar i željezo kao glavna onečišćenja. *Elektrum* je prirodna, od davnine poznata slitina zlata s $15 \cdot 35\%$ srebra. Ležišta elementarnog zlata dijele se na primarne naslage u zlatnim rudama, tzv. *gorsko zlato* (zlatne žile u kremenju), i sekundarne naslage, naplavine, ili *aluvijalno zlato* (zlato u obliku zrnaca, listića ili prašine), koje je djelovanjem atmosferilija na primarne naslage dospjelo u riječni šljunak ili pijesak. Zlatni grumeni nađeni su u naplavnim ležištima mnogih nalazišta diljem svijeta. Jedan takav zlatni grumen pronađen u Australiji imao je $\sim 270 \text{ kg}$. U zlatonosnim pijescima čestice su zlata općenito slobodne i dovoljno velike da se mogu koncentrirati i sakupljati jednostavnim fizikalnim metodama koje se temelje na gravitacijskoj separaciji.

Tablica 1
TELURIDNI MINERALI ZLATA

Mineral	Kemijski sastav
Kalaverit (monoklinski sustav)	AuTe_2
Krenerit (rompski sustav)	AuTe_2
Nadagit (vjerojatno tetragonski sustav)	$\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te, Sb})_4\text{S}_{5-8}$
Silvanit (monoklinski sustav)	AgAuTe_4
Pecit (kubični sustav)	Ag_3AuTe_2

Zlato se u prirodi iznimno pojavljuje i u obliku spojeva s telurom (tabl. 1) i selenom te kompleksnih zlatnih spojeva. Teluridni minerali zlata nalaze se u žilama tvrdih stijena, uglavnom kremenih ili karbonatnih. Izloženi utjecaju vremena obično se oksidiraju, pri čemu se zlato oslobađa u elementarnom obliku. Teluridni minerali zlata ne pojavljuju se tako često kao elementarno

zlato, a i izravno dobivanje zlata iz ruda teluridnih minerala složenije je nego iz zlatnih ruda. Najvećim se dijelom teluridni minerali ne obrađuju izravno radi dobivanja zlata već kao pratioci sulfidnih minerala olova ili bakra.

Budući da se u 1 m³ morske vode nalazi 0,004...0,008 mg zlata, količina zlata u svjetskim morima iznosi više milijuna tona.

Najvažnija su nalazišta zlata u Južnoafričkoj Republici, Australiji, Kanadi, SAD i bivšem SSSR.

ELEMENTARNO ZLATO

Fizikalna svojstva. Zlato je mekan metal velike gustoće. U kompaktnom je stanju karakteristične žute boje, ali mu se boja mijenja s promjenom stupnja razdjeljenja pa, već prema veličini zrnaca, može biti i crna, crvena ili ljubičasta. Čisto, mehanički neobrađeno zlato bijele je boje. Kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetki, a duljina brida elementarne ćelije ovisi o čistoći zlata. Gustoću zlata nije lako točno odrediti jer ga je teško dobiti u čistom stanju. Zlato počinje isparivati pri temperaturama koje su mnogo niže od vrelišta. Dobar je vodič topline i elektriciteta, pa mu električna i toplinska provodnost iznose približno 70% vrijednosti za srebro. Zlato je najkvočnije i najduktilnije od svih metala pa je moguće napraviti za modrozelenu svjetlost propusne, ali ne i prozirne folije debljine 0,000 01 mm (~1/100 valne duljine crvene svjetlosti) ili izvući žice koje imaju masu samo 0,5 mg/m. Glavna fizikalna svojstva zlata navedena su u tablici 2.

Tablica 2
ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA ZLATA

Svojstvo	Vrijednost
Duljina veze (Au–Au) u metalu	133,9 pm
Duljina brida elementarne ćelije	407,86 pm
Atomni polumjer (za koordinacijski broj 12)	143,9 pm
Ionski polumjer: Au ⁺	137,9 pm
Au ³⁺	85,0 pm
Normirani elektrodni potencijal: E [⊖] (Au ³⁺ Au)	+1,42 V
E [⊖] (Au ⁺ Au)	+1,68 V
E [⊖] (Au ³⁺ Au ⁺)	+1,29 V
Talište	1064,43 °C
Vrelište	2 660 °C
Gustoća (rengenografski)	19,302 g/cm ³
Molarni obujam (20 °C)	10,21 cm ³ /mol
Entalpija taljenja	12,77 kJ/mol
Entalpija isparivanja	324,4 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet	0,138 J/(gK)
Toplinska provodnost (25 °C)	3,15 J/(cm s K)
Električna otpornost (0 °C)	2,06 · 10 ⁻⁶ Ω cm
Tvrdoća prema Mohsu	2,5
Tvrdoća prema Brinellu	18
Vlačna čvrstoća	127,5 N/mm ²
Youngov modul elastičnosti: vučena žica	797,4 N/mm ²
kaljeni metal	547,6 N/mm ²
Torzijski modul	2,77 · 10 ⁴ N/mm ²

Kemijska svojstva. Zlato je jedan od najpasivnijih elemenata. Ne tamni i ne oksidira na zraku čak ni na povišenoj temperaturi. Oksidi zlata ipak postoje, ali se mogu dobiti jedino na neizravan način. Zlato je inertno prema otopinama jakih lužina i prema svim čistim kiselinama, osim prema selenskoj kiselini. Za otapanje zlata najbolje je upotrijebiti kombinaciju oksidirajućeg i kompleksirajućeg agensa kao što je smjesa koncentrirane solne i dušične kiseline u omjeru 3:1, tzv. *zlatotopka*, ali i druge smjese kiseline koje razvijaju nascentni (atomni) klor. Sličan se učinak postiže kada se zlato otapa u otopinama koje sadrže cijanidne ione (kompleksirajući agens) i kisik (oksidirajući agens), pri čemu se stvara kompleksni ion dicitjanoaurat(I), [Au(CN)₂]⁻. Zlato također reagira s bromom pri sobnoj temperaturi, a s fluorom, klorom, jodom i telurom pri višim temperaturama. Od spojeva najzastupljeniji su oni u kojima se zlato pojavljuje u jednovalentnom i trovalentnom obliku, a potonji je oblik postojaniji. Neobično malena vrijednost treće energije ionizacije zlata (30,5 eV) odgovorna je za znatnu postojanost i važnost oksidacijskog stupnja +3. Spojevi zlata nisu termički jako stabilni te se pri zagrijavanju

raspadaju pri čemu zaostaje metalno zlato. Zlatni se amalgami stvaraju pri sobnoj temperaturi izravnim spajanjem sa živom. Pri 0 °C živa otapa zlato do množinskog udjela od 0,11%, a pri 100 °C to iznosi 0,126%. Zlato apsorbira živu i daje srebrnobiljelu krutu slitinu u kojoj je množinski udio zlata približno 40%. Živa se iz nje može ukloniti grijanjem ili otapanjem u dušičnoj kiselini. Jedna je od karakteristika elementarnog zlata da ono postoji u obliku koloidne otopine (sol). Već prema veličini zrna zlata, vodeni sol može biti crvene, plave ili ljubičaste boje. Neki od uobičajenih reducirajućih agenasa koji se dodaju otopinama spojeva zlata da bi se stvorili solovi jesu tanin, formaldehid i fenilhidrazin. Najljepši sol, poznat kao Cassiusov grimiz, dobiva se primjenom kositenog(II) klorida kao reducensa. On vjerojatno umjesto koloidnog zlata sadrži kompleksne spojeve zlata.

Metode analitičkog dokazivanja. Zlato se kvalitativno određuje u otopini dodavanjem reducirajućih reagensa (ditizon, benzin) da bi se oslobodilo metalno zlato, koje se prepoznaje po svojoj žutoj boji ili po karakterističnoj boji zlatnog sola. Zlato se može odvojiti od metala platinske skupine taloženjem s hidrokinonom ili razrijeđenom solnom kiselinom. Kvantitativna analiza zlata može se provesti neizravnim titracijom natrijevim etilendiamin-tetraacetatom (NaEDTA). U drugom se volumetrijskom postupku primjenjuje reakcija između tetrakloroauratnog i jodidnog iona. Za dokazivanje zlata u zlatnim rudama postoji poseban postupak plamenom. Zlato se u zlatnim slitinama određuje plamenom fotometrijom, a u otopinama se može odrediti polarografski. Atomnom apsorpcijskom spektrometrijom može se u otopini otkriti 0,3 dijela zlata na milijun, a neutronskom aktivacijskom analizom otkrivaju se u mineralima, slitinama, poluvodičima i biološkim uzorcima čak i tako male količine zlata od samo 0,000 02 μg.

Biološka aktivnost i toksičnost. Zlato i spojevi zlata u prošlosti su se upotrebljavali u liječenju tuberkuloze, a danas još služe u liječenju reumatskog artritisa. Suвременa upotreba zlata u medicinske svrhe započinje 1890. izvješćem R. Kocha o antibakterijskoj aktivnosti zlatnih soli, nakon čega se natrijev bis(tiosulfato)aurat(I) rabio u liječenju tuberkuloze, sifilisa i drugih bolesti. Preparat zlata s tioglukozom služio je u liječenju mnogih bolesti, uključujući bakterijski endokarditis i reumatsku groznicu. Budući da ublažavaju bolove u zglobovima, spojevi zlata preporučivani su i za liječenje bolesnika s kroničnim artritisom.

Godine 1934. prvi je put uočena toksičnost spojeva zlata te je izvršeno da terapija zlatom uzrokuje bol, nesanicu i tjeskobu. Nedavno je dokazano da takva terapija nepovoljno djeluje na koštanu srž, uzrokuje stomatitis i histaminske reakcije. Opažena je izvjesna otrovnost spojeva zlata, premda se smatra da zlatne soli ne ulaze među najotrovnije spojeve teških metala. Čini se da je zlato otrovnije od bakra i srebra i, iako se djelomično izlučuje bubrezima, probavnim sustavom i urinom, ono je kumulativni otrov. Pacijent kojem je intramuskularno dano 550 mg zlata izlučio je samo 15,8 mg tijekom dva tjedna. Poznati protuotrovi za otrovanje zlatom jesu natrijev hiposulfid, kalcijev glukonat, natrijev formaldehid-sulfoksilat i vitamin C.

Sirovine za dobivanje zlata. U zlatnim rudama iskopenim iz stijena, koje su danas glavni izvori zlata, metalno je zlato vrlo fino dispergirano u kremenim žilama ili mineraliziranim stijenama, obično udruženo sa sulfidnim mineralima kao što su pirit, arsenopirit, halkopirit i galenit. Najbogatije nalazište zlata jest ono u Južnoafričkoj Republici kraj Witwatersanda u blizini Johannesburga. Zlatonosni slojevi nađeni su na površini kao razmjerno tanki konglomerati koji prodiru u dubinu od 500 do 3 600 m, a protežu se u duljinu na više od 100 km. Gospodarski napredak Južnoafričke Republike posljedica je uvođenja cijanidacijskog postupka u proizvodnju zlata i poboljšanja istraživačkih metoda. Spomenuti je postupak vrlo djelotvoran, pa se danas primjenjuje i na rude koje po toni sadrže 1,8...5 g zlata. Suвременe metode traženja zlatnih ležišta pojavile su se tek 1950-ih godina, a temelje se na razlikama gravitacijskog, magnetnog ili električnog ponašanja pojedinih područja. Tako se ispitivanjem razlika u lokalnom magnetnom polju mogu naći ležišta spojeva željeza i sumpora koja katkad sadrže zlato. Osim spomenutog nalazišta u Južnoafričkoj Republici, drugo je najveće nalazište u Uzbekistanu, gdje se zlatna ruda dobiva u dnevnom kopu.

Količina zlata u rudi može biti i iznimno malena, a da je njegovo dobivanje još uvijek isplativo. Vrlo se često iskorištavaju rudna

ležišta u kojima se udio zlata izražava u dijelovima postotka, čak i kada su nađena u udaljenim i teško dostupnim područjima. Jedan od velikih proizvođača, kojemu su rudnici na prilično povoljnim lokacijama u SAD, profitabilno je godinama iskorištavao rudu koja je sadržavala manje od 0,001% zlata. Kako je zlato pratilac mnogih metala u njihovim rudama, za dobivanje zlata osim zlatnih ruda upotrebljavaju se i tehnički sporedni proizvodi kao što su elektrolitički muljevi i troske od preradbe tih metala. Osim toga, zlato se uvelike regenerira iz sekundarnih sirovina.

Proizvodni postupci

Postupci za dobivanje zlata iz ležišta elementarnog zlata mogu se svrstati u postupke *ispiranja*, kojima se uklanja jalovina od metalnog zlata ispiranjem strujom vode, i u postupke *izluživanja*, kojima se zlato selektivno izdvaja iz rude. Ispiranje je jednostavna inačica taložnog koncentriranja i primjenjuje se samo na naplavljena ležišta. Izluživanje je primjenjivo i za naplavno i za gorsko zlato, a obuhvaća različite proizvodne procese kao što su amalgamacija i cijanizacija.

Proizvodnja zlata kao sporednog proizvoda pri istaljivanju i rafinaciji neplemenitih metala, poglavito olova i bakra, također je važan postupak za njegovo dobivanje.

Zlato se gotovo uvijek dobiva zajedno sa srebrom, i to u obliku slitine (Doré-metal).

Ispiranje. Najstariji je i primitivan način dobivanja zlata ispiranje i njime se iskorišćuje samo dio zlata iz nalazišta. Usitnjeno zlatonosno stijenje i pijesak razmulje se vodom, pri čemu se zlatna zrnca i ljuščice, zbog svoje velike gustoće, slegnu brže od jalovine. Najjednostavnije je *ispiranje u tavama*. Primjenjivo je samo u naplavnim ležištima s prilično velikom koncentracijom metalnog zlata. *Ispiranje u žljebovima* temelji se na ispiranju pijeska ili šljunka strujom vode koja teče niz nakošene drvene valove sa zaprekama na njihovu dnu gdje se zaustavlja zlato. Legendarno *zlatno runo* bila je vjerojatno ovčja koža s runom koja je služila za sakupljanje zlata na taj način. *Hidraulično rudarenje* može se primijeniti samo u naplavnim ležištima, i to obično u svezi s ispiranjem u žljebovima. Snažnim vodenim mlazom razbija se i usitnjuje zemljani materijal koji sadrži zlato i ispire se strujom vode u žljebove. *Jaružanje* zlata često je najekonomičniji postupak za rad sa zlatonosnim pijeskom ili šljunkom u kojima je količina zlata vrlo malena. U tu svrhu služi *gliboder*, brod sličan teglenici plitkoga gaza, s uređajem za iskapanje na pramčanom dijelu, a za izbacivanje prerađenog materijala na krmi. U sredini je broda strojni pogon kojim se upravlja jaružalom te sustav žljebova u kojima se šljunak obrađuje radi dobivanja zlata.

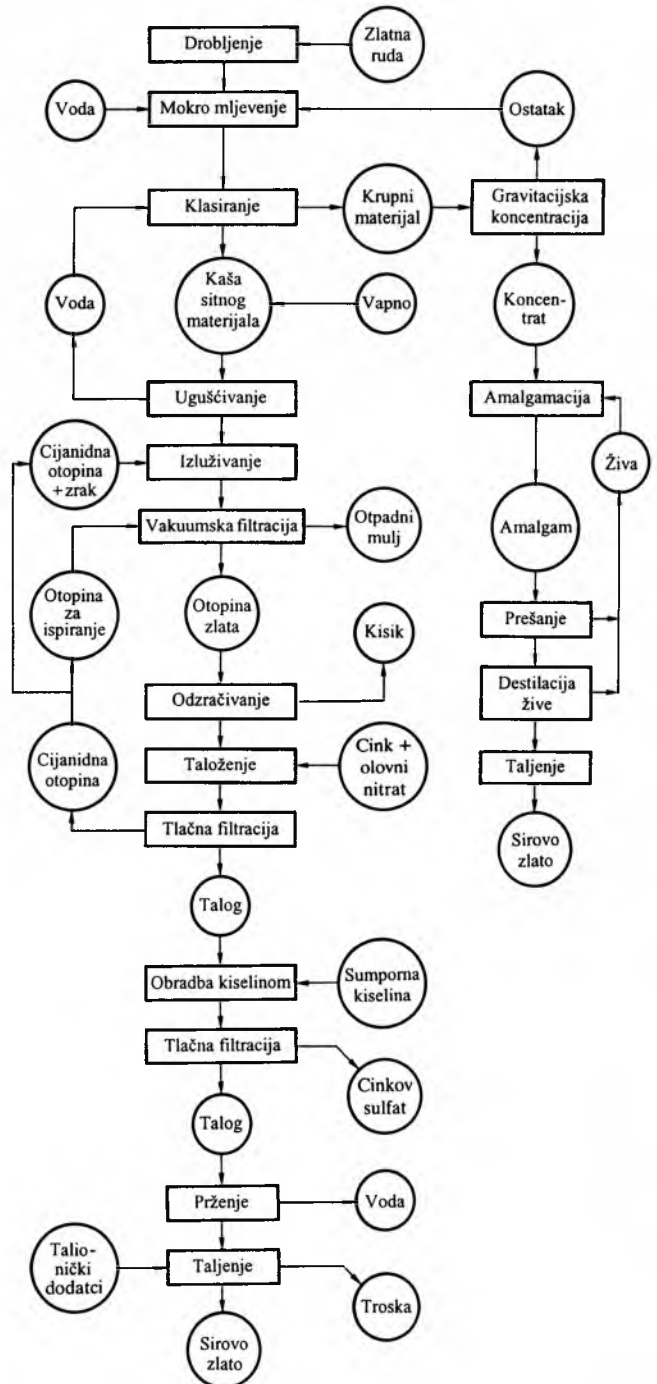
Izluživanje. Poznato je pet postupaka za izluživanje zlata, od kojih se neki više ne primjenjuju zbog ekonomskih ili ekoloških razloga. Prije nego što je razvijena cijanizacija, najvažniji je postupak ekstrakcije zlata iz ruda bila amalgamacija. Taj se postupak danas još provodi, obično u svezi sa cijanizacijom.

Amalgamacija je jednostavan, iako ne osobito učinkovit postupak za dobivanje zlata iz naplavnih ležišta ili iz iskopanih ruda (v. *Amalgamacija*, TE1, str. 250). To je fizikalni proces u kojem zlato (i popratno srebro) sa živom stvara amalgam, a poslije se živa ukloni destilacijom. Tipični se uređaj za amalgamaciju sastoji od drobilice za rudu i bakrenih ploča prevučениh tankim slojem žive. Zdrobljena se ruda miješa s vodom i pretvara u kašu koja oplakuje bakrene ploče. Jedanput dnevno ili jednom u dva dana ploče se uklanjaju, a amalgam koji nije duboko prodro u bakar odvaja se struganjem, stavlja u lonce i zagrijava. Oslobođena se živa kondenzira i vraća u proces, a zlato zaostaje u obliku Doré-metal. Amalgamacijom se zlato ne može potpuno ekstrahirati iz rude, pa se ona obično primjenjuje prije nego se ruda podvrgne cijanizaciji, jer je pojednostavnjuje i pojeftinjuje smanjujući količinu zlata koju je potrebno na taj način ekstrahirati.

Klorinacija je postupak kojim se elementarno zlato pomoću vlažnog klora prevodi u zlatni(III) klorid topljiv u vodi. Spoj se zatim vodom izluži iz rude, a zlato se iz otopine istaloži reducirajućim agensom. Tim se postupkom ne može ekstrahirati prisutno srebro te ga, ako ga je u rudi mnogo, treba izlužiti otopinom natrijeva tiosulfata. Nekada je klorinacija bila mnogo u upotrebi, ali je danas istisnuta cijanizacijom. Ekološki razlozi također priječe primjenu tog postupka.

Brominacija se nikada nije mnogo upotrebljavala, iako brom s metalnim zlatom ili teluridnim mineralima zlata reagira neusporedivo snažnije od klora. Razlog je male upotrebe tog postupka mnogo viša cijena broma.

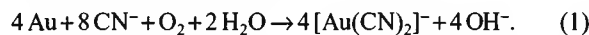
Cijanizacija je najvažniji postupak za ekstrakciju zlata iz ruda (v. *Cijanizacija*, TE2, str. 641). Postupak su 1887. razradili J. S. MacArthur, R. W. Forrest i W. Forrest u Glasgowu, te se otada uvelike primjenjuje u većini zemalja koje proizvode zlato. Tako se iz rude može izlučiti ~95% metalnog zlata. Primijeni li se uz cijanizaciju i amalgamacija (sl. 1), može se ekstrahirati i do 97% zlata. Ponekad je rudu potrebno podvrgnuti prethodnoj metalurzijskoj obradi kao što je flotacija ili prženje.



Sl. 1. Cijanizacijski postupak dobivanja zlata kombiniran s amalgamacijom

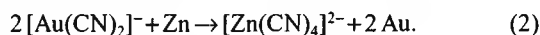
U cijanizacijskom postupku (sl. 1) zlatna se ruda mrvi u drobilicama i dalje usitnjuje mokrim mljevenjem, obično u kugličnim mlinovima. Krupniji materijal može se zatim odvojiti i dalje obraditi amalgamacijom, a sitniji se materijal finoće mulja ugusti

u dekantatorima do udjela vode od 50...60% te izlužuje u agitatorima s 0,1...0,25%-tnom otopinom kalijeva ili natrijeva cijanida. Mulju se obično dodaje vapno da bi se kontrolirao pH i smanjili štetni učinci nekih minerala, posebno sulfida bakra, željeza, antimona i arsena, koji troše cijanid i kisik te uzrokuju slabe prinose zlata. Izlužuje se uz snažno miješanje mulja kroz koji se propuhuje stlaćeni zrak. On omogućuje da se zlato prevede u otopinu kao kompleksni cijanid:



Da bi se zlato u potpunosti otopilo, potrebno je kontinuirano miješanje uz prozračivanje mulja u trajanju do 50 sati. Cijanidna se otopina odjeljuje od čvrstog ostatka filtriranjem ili protustrujnim dekantiranjem, a zatim se propušta kroz vakuumske komore i odzračuje (Croweov postupak). Mulj zaostao nakon procjeđivanja suspenzije praktički više ne sadrži zlata.

Sirovo se zlato iz zlatnog amalgama dobije uklanjanjem žive destilacijom, dok se cijanidnom lugu dodaje cink u prahu, pri čemu se sirovo zlato istaloži:



Nastali mulj, koji uz srebro, neke neplemenite metale i druge primjese sadrži mnogo zlata, odvaja se u prešama za cijedenje od cijanidne otopine, koja se crpkama vraća u proizvodni proces. Pogače od mulja suše se u pećima za prženje, pri čemu se oksidiraju neplemeniti metali. Osušeni se materijal zajedno s talioničkim dodatcima za stvaranje troske stavlja u lučnu peć. Taljenjem, koje traje oko dva sata, ukloni se najveći dio primjese iz zlatnog mulja vezanjem u trosku, nakon čega se sirovo zlato lijeva u poluge teške 12,5 kg. Zlatne se poluge šalju u rafineriju na dalju obradbu.

Bromocijanizacijski postupak. Jedna od preinaka cijanizacijskog postupka, koja je imala nekog uspjeha, temeljila se na dobroj i brzom topljivosti zlata u otopini natrijeva cijanida koja sadrži cijanogen-bromid, CNBr. To je koristan oksidirajući agens pri primjeni kojeg se vrijeme dodira između rude i otapala mora ograničiti da bi se spriječilo preveliko otapanje primjese. Upotrebljava se također za izluživanje zlata iz teluridnih minerala. Cijanogen-bromid je, međutim, prilično skup i u vodi slabo postojan reagens.

Dobivanje zlata kao sporednog proizvoda. Male se količine zlata, srebra i plemenitih metala nalaze u mnogim metalnim rudama, u prvom redu u rudama bakra i olova. Oni slijede osnovni metal (npr. olovo ili bakar) tijekom talioničke preradbe, a pri njegovoj se rafinaciji dobivaju kao sporedni proizvodi (v. *Olovo*, TE 9, str. 597; v. *Bakar*, TE 1, str. 656; v. *Srebro*, TE 12, str. 181).

Zbog postroženih pravila i propisa za zaštitu okoliša posljednjih se godina traže mogućnosti da se cijanid za izluživanje zamijeni manje štetnim i opasnim reagensima. Jedna od vrlo studiranih i primjenjivanih reakcija uključuje tioureu u kiseloj sredini s trovalentnim željezom kao oksidansom. U usporedbi sa cijanizacijom proces je brz, a zlato se pritom ne pasivira. Glavni je nedostatak postupka visoka cijena i neotpornost tiouree prema hidrolizi i oksidaciji u uvjetima izluživanja. Drugi su potencijalni reagensi klorid, tiocijanat i polisulfidi. Očekuje se da će tiocijanati u budućnosti biti važni u mogućim procesima kombiniranog izluživanja zlata i urana.

Rafinacija. Zlato se gotovo uvijek dobiva iz svojih ruda u obliku slitine sa srebrom poznate kao Doré-metal, koja sadrži 70...90% zlata. Ostatci zlata iz rafinerija srebra također su onečišćeni srebrom i rastaljeni daju Doré-metal. Iz sirovog se zlata primjese odvajaju kemijskom ili elektrolitičkom rafinacijom.

Rafinacija antimonovim(III) sulfidom poznata je iz srednjeg vijeka (opisao ju je Biringuccio 1540. godine) i mnogo se rabila u Njemačkoj sve do kraja XIX. stoljeća. Kada se Doré-metal rastali s antimonovim(III) sulfidom, srebro se spaja sa sumporom u srebreni sulfid, a zlato i antimon tvore slitinu. Dvije se nastale faze ne miješaju i srebreni sulfid, koji pluta po površini, lako se uklanja. Potpuno se odvajanje može postići tek uzastopnim taljenjem. Zlato se iz slitine dobiva oksidacijom ili isparivanjem antimona.

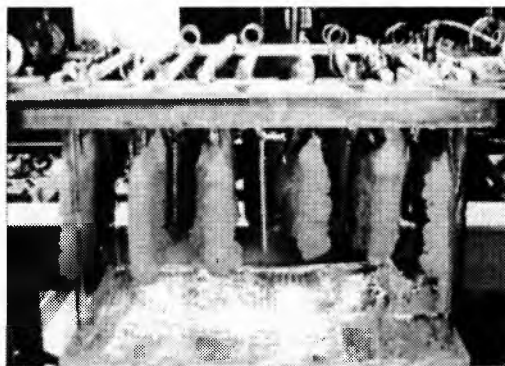
Rafinacija klorom Millerovim postupkom provodi se u indukcijskoj peći tako što se kroz rastaljeni Doré-metal propuhuje klor. Na početku reakcije razvijaju se pare klorida neplemenitih metala

koje s boraksom tvore trosku. Tek kada se ti kloridi uklone, stvara se srebreni klorid, koji se sakuplja kao odvojeni sloj između boraksa i rastaljenog zlata. Klorinacija se provodi dotle dok se gotovo svo srebro ne pretvori u klorid, a zaostalo se zlato lijeva u poluge i podvrgava elektrolitičkoj rafinaciji. Postupak je prilično jednostavan, primjena mu ne ovisi o količini srebra prisutnog u zlatu, ali je skuplji od rafinacije sumpornom kiselinom. Međutim, pročišćeno zlato nije one čistoće koja se postiže drugim načinima rafinacije (99,65% Au, finoća 996,5). Zlatne poluge takve čistoće mogu služiti kao zlatna devizna podloga.

Rafinacija dušičnom kiselinom. Zagrijavanjem granuliranog Doré-metala s dušičnom kiselinom otapa se srebro kao nitrat, a zlato ostaje neotopljeno. Tim se postupkom, poznatim još srednjovjekovnim metalurzima, koji je tek odnedavno istisnut primjenom jeftinije sumporne kiseline, dobije vrlo čisto zlato (~99,8% Au).

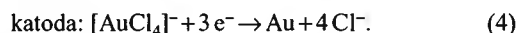
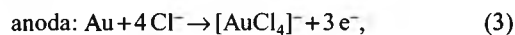
Rafinacijom sumpornom kiselinom prevode se srebro i neplemeniti metali iz Doré-metala u sulfate. U željeznim loncima oblika polukugle zagrijavaju se tanke ploče od Doré-metala u koncentriranoj sumpornoj kiselini. Količina kiseline ovisi o količini srebra; na 1 kg srebra uzima se 4...5 kg dimeće sumporne kiseline. Da bi se postigli zadovoljavajući rezultati, srebra mora u slitini biti najmanje 2,5 puta više od zlata. Ako je srebra manje, raspad slitine nije zadovoljavajući, a ako ga je previše, zaostane finih čestica zlata u suspenziji. Najbolji se rezultati dobiju sa slitinama s 20...25% zlata. Pročišćeno se zlato lijeva u šipke koje sadrže ~99,5% zlata ako je primijenjeno nekoliko uzastopnih obradbi sumpornom kiselinom, ili najmanje 94% zlata ako je metal samo jedanput obrađen te ga dalje treba podvrgnuti elektrolizi.

Elektrolitička rafinacija. Najčistije se zlato dobiva elektrolizom *Wohllwillovim postupkom* (Hamburg, 1874). Jednostavne elektrolitičke ćelije staklene su ili porculanske posude (sl. 2).



Sl. 2. Ćelija za elektrolitičku rafinaciju zlata po Wohlwillu

Anode su od onečišćenog zlata finoće najmanje 950, težine 12 kg i izmjera 280×230×12 mm, a katode od valjanoga zlatnog lima finoće 999,9 i izmjera 300×75×0,25 mm. Ćelija se puni otopinom elektrolita koja u litri sadrži 50...100 g zlata u obliku iona $[\text{AuCl}_4]^-$ te jednaku masu solne kiseline. Temperatura se elektrolita održava na ~60...70 °C. Zlato s anode otapa se prevodeanjem u ion $[\text{AuCl}_4]^-$, a na katodi se taloži kao metal:



Solna je kiselina vrlo važna pri otapanju anode. Kad otopina elektrolita ne bi bila zakiseljena, na anodi bi se izdvajao klor. Potencijal je između elektroda ~2 V, a gustoća struje ~1900 A/m². Velikom gustoćom struje sprečava se da se velika količina zlata nakuplja u otopini elektrolita za vrijeme rafinacije. Pri tako velikoj gustoći struje katoda je gruba i grudica, ali vrlo kompaktna. Anode se lijevaju tanje na donjem kraju i na rubovima, kako bi se mogle iskoristiti i trošiti (korodirati) što je moguće dulje, ali se elektroliza prekida kada se otprilike 90% materijala anode otopi. Da bi se spriječila polarizacija anode srebrenim kloridom nastalim pri otapanju anode i reakciji srebra sa solnom kiselinom (zbiva se samo ako je udio srebra u metalnoj anodi 5% i veći), elektrode se katkad priključuju na pulzirajuću istosmjernu struju.

Kako se samo zlato iz anode taloži na katodi, dok se srebro i ostali metali elektrolitički samo otapaju, s vremenom se koncentracija zlata u otopini elektrolita znatno smanji. Da bi se nadoknadio taj gubitak, dodaje se u elektrolit vrlo koncentrirana otopina zlatnog(III) klorida ili se elektrolit potpuno zamijeni. Zamjena elektrolita primjenjuje se kada zlato sadrži platinske metale, a elektroliza se provodi dotle dok koncentracija platine i paladija u elektrolitu ne poraste do $\sim 60 \text{ g/dm}^3$. Nešto zlata zajedno s iridijem, osmijem i rutenijem može se naći u mulju srebrenog klorida koji se taloži u okolici anode. Ti su metali i zlato dospjeli u mulj mehaničkim otkidanjem s anode. Nakon obradbe srebrenog klorida cinkom uz dodatak male količine sumporne kiseline, pri čemu nastaje cinkov klorid i metalno srebro, izliveno će srebro sadržavati zlato, a ono se može dobiti iz anodnog mulja pri rafinaciji tog srebra.

Katode od čistoga zlata uklanjaju se iz ćelija za rafinaciju svakih 48 sati, peru se, tale u indukcijskoj peći i lijevaju u poluge. Od tako rafiniranog zlata 10% se upotrebljava za izradbu novih katoda i vraća ponovno u proces. Elektrolitički rafinirano zlato ima vrlo veliku čistoću (prosječan je udio zlata $99,95 \dots 99,98\%$).

Millerovu se postupku, iako se njime dobiva manje čisto zlato, daje prednost pred elektrolitičkim zbog toga što kraće traje. Rafinacija Millerovim postupkom završena je za jedan dan, a na elektrolizi zlato se danima zadržava u rafineriji te mu se tako usporava optjecaj i prodaja. Premda se elektrolizom dobiveno zlato finoće 999,9 može upotrijebiti za novčarske svrhe, ono se uglavnom upotrebljava u industriji i znanosti. Za dobivanje zlata veće finoće nije dovoljna jednostavna elektrolitička ili kemijska rafinacija. Uzastopnom elektrolizom može se proizvesti zlato finoće 999,99, a finoća 999,999 ostvarljiva je tek ekstrakcijom otapalima i zonskim taljenjem.

Većina rafinerija u svijetu proizvodi zlato finoće 996, dok je rusko finoće 999. Taj je stupanj čistoće zlata dovoljan za lijevanje u zlatne poluge koje se čuvaju kao monetarna podloga. Male zlatne poluge uobičajene u trgovini zlatom teške su 12,5 kg i oblika su malih opeka. Površina zlatnih poluga ponuđenih na prodaju mora biti besprijekorna, bez ikakvih pukotina, lomova ili ogrebotina. Rastaljeno zlato, temperature nešto više od tališta, lijeva se u kalupe koji su s unutrašnje strane obloženi tankim slojem čađe. Prilikom hlađenja prelazi se po rastaljenoj površini reducirajućim plamenom da bi se spriječila oksidacija neznatnih količina srebra. Tijekom lijevanja poluga uzimaju se probe radi točnog određivanja finoće. Kad poluge odgovaraju postavljenim zahtjevima, obilježavaju se žigom s brojem, finoćom i nazivom rafinerije.

Regeneracija zlata iz sekundarnih sirovina. Ovlaštene rafinerije kupuju staro, otpadno i rabljeno zlato, a kako se pritom skoro uvijek radi o slitini, metalurški je rastavljaju na pojedine metalne sastojke, a zlato rafiniraju za ponovnu upotrebu u peći za taljenje ili u kemijski agresivnim kupeljima. Tako se, npr., elektrolitički otpad, u kojem zlato i njegove slitine imaju veliku primjenu, ne baca, jer se u rafinerijama od 10 kg elektroničkih elemenata može dobiti 5 g zlata. Pogoni za preradbu plemenitih metala oduvijek su se bavili recikliranjem, što naravno nije bilo u svezi s današnjim ekološkim nastojanjima već s vrijednosti plemenitih metala.

Upotreba čistog zlata. Komercijalno čisto zlato ima ograničenu upotrebu zbog svoje mekoće. Za pozlate u arhitekturi izložene vremenskim utjecajima upotrebljavaju se listići od čistog zlata debljine 0,0001 mm, dok se listići od zlatno-srebrnih slitina, koje su podložnije koroziji, mogu u istu svrhu upotrijebiti u interijerima. Elektropozlaćivanjem nanosi se čisto zlato na ukrasne predmete, ali zbog tankoće nanesenoga zlatnog sloja bolje je nanositi slitinu zlata dovoljne tvrdoće. Čisto se zlato katkad upotrebljava u kemijskim uređajima (npr. kao unutrašnja obloga kalorimeterske bombe) zbog svoje otpornosti prema djelovanju mineralnih kiselina i drugih korozivnih tvari, ali je ta upotreba ograničena jer zlato nije otporno prema halogenim elementima. Za sprečavanje prekomjernog zagrijavanja, npr. dijelova umjetnih satelita, može se komercijalno čisto zlato upotrijebiti kao zaštita zbog svoje vrlo velike refleksije infracrvenog zračenja. Vrlo čisto zlato (99,99% Au) služi za kemijska i fizikalna normiranja. U obliku Cassiusova grimiznog zlata (adsorpcijski spoj koloidnog zlata i koloidnog kositrenog(IV) oksida) služi za bojenje stakla i

porculana. *Zlatno rubinsko staklo* osobite crvene boje koloidna je otopina zlata u staklu.

U električne se svrhe zlato primjenjuje tamo gdje bi bakar i srebro, koji imaju mnogo veću električnu provodnost, stradali od korozije. Pozlate, često vrlo tanke, primjenjuju se na visokofrekventnim vodičima radarskih uređaja zbog svoje velike električne vodljivosti i otpornosti prema oksidaciji. Zbog istog se razloga upotrebljava u konstrukcijama mnogih tranzistora, mikrokrugova, tiskanih i integriranih električnih krugova. Za te su primjene važni neparivanje metala u visokom vakuumu, termički raspad i elektrodepozicija. Neki se spojevi zlata mogu zagrijavanjem razoriti uz istodobno oslobađanje metalnog zlata, koje se pritom ne oksidira. Takvi su spojevi poznati kao tzv. *tekuća zlata*, a služe za ukrašavanje finog porculana ili proizvodnju tiskanih električnih krugova na keramici. Primjenjuju se u obliku laka, suspenzije zlata u ulju, koja se suši i zagrijava do crvenog usijanja, ostavljajući na keramici čvrsto prilijepljen zlatni sloj debljine $\sim 0,0001 \text{ mm}$. Ta se tehnika može upotrijebiti za nanošenje tanke zlatnog sloja na stabilnije vrste plastike koja služi za izradbu specijalnih tiskanih električnih krugova. Neke slitine zlata s paladijem i platinom mogu se također tako upotrijebiti u proizvodnji stabilnih električnih otpornika.

ZLATNE SLITINE

Zlato se ne oksidira na zraku i stalno zadržava svoj sjaj. To svojstvo, velika gustoća i karakteristična žuta boja odlike su zbog kojih se zlato od davnine upotrebljava u ukrasne svrhe i kao platno sredstvo. Međutim, čisto je zlato mekano i savitljivo, pa se zbog toga gotovo uvijek upotrebljava u obliku slitina, koje su dovoljno tvrde i čvrste. Tako se, npr., miješanjem zlata s bakrom, katkad i sa srebrom, niklom i cinkom, čvrstoća poveća $3 \dots 5$ puta. Dodatak tih metala mijenja i boju zlata u crvenu, žutu, zelenkastu ili bijelu.

Poznate su binarne slitine zlata s gotovo svim metalima, uključujući neke lantanide i aktinide, te sa svim polumetalima. Najčešće su slitine zlata sa srebrom i s bakrom. Sva ta tri metala kristaliziraju u kubičnoj gustoj slagalini (tip ploščocentrirane kocke), vrijednosti atomnih polumjera su im bliske, a ne postoji ni velika razlika u duljini brida njihovih jediničnih ćelija.

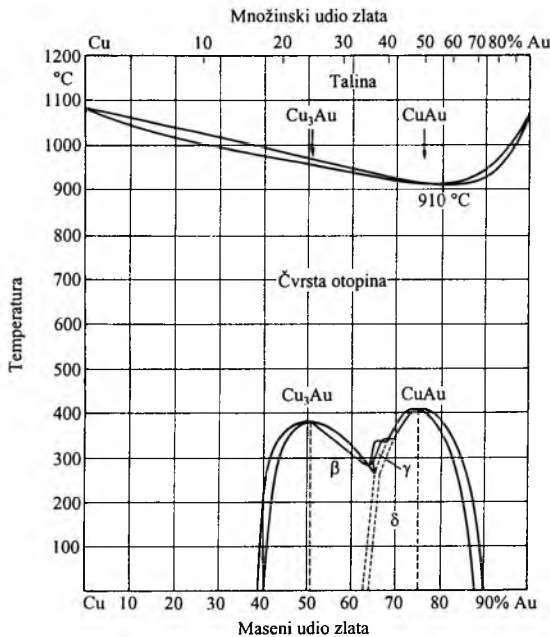
Binarna slitina u sustavu zlato–srebro. Zlato i srebro miješaju se u rastaljenom stanju u svim omjerima. Povećavanjem udjela srebra boja im se mijenja od zelenožute do bijele, pa se slitina koja sadrži 37,5% zlata jedva može razlikovati od srebra. Te su slitine kovke i rastezljive, lakše taljive, tvrde i bogatijeg zvuka od samoga zlata. Apsorpcija kisika povećava se s povećavanjem udjela srebra, što može utjecati na zvonkost. Tale se na $\sim 1050^\circ \text{C}$ i lako se lijevaju. Mogu se zavariti na platinu na temperaturi nižoj od tališta bilo koje od komponenata s pojavom ternarne slitine na zavarenom spoju. Slitine s molnim udjelom srebra od 50% pokazuju pri 0°C električnu otpornost od $11 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$. Slitine s manje od 50% srebra teško se razgrađuju u dušičnoj kiselini, ali one s više od 65% srebra mogu se razgraditi i srebro gotovo potpuno ukloniti otapanjem u vrućoj dušičnoj kiselini (zaostane samo $\sim 0,1\%$ srebra).

Prirodne slitine zlata sa srebrom, već prema svom sastavu, nazivaju se zlatoželjezo srebro, srebroželjezo zlato i *elektrum*, a maseni je udio srebra $15 \dots 35\%$. Zbog različitosti u sastavu vrlo variraju u boji. Elektrum se već $\leftarrow 720$. godine upotrebljavao za kovanje zlatnika, a zbog prilične mekoće otvrdnjivao se dodatkom bakra.

Binarna slitina u sustavu zlato–bakar. Ta se dva metala miješaju u rastaljenom stanju u svim omjerima uz izdvajanje neznatnih količina čistih metala pri skrućivanju, a inače stvaraju kontinuiranu čvrstu otopinu (sl. 3). Dodatak bakra ne utječe na duktilnost zlata, ali slitine s bakrom koje sadrže olovo ili kositar postaju krhke. Homogene su samo one slitine u kojima je omjer zlata i bakra 8:1, 4:1, 2:1, 1:1 i 1:5. Dodatak bakra snižuje talište slitine do minimuma pri 910°C , što odgovara krhkoj slitini s 82% zlata i 18% bakra. Hlađenjem se čvrsta otopina postupno dehomogenizira i nastaju intermetalni spojevi: AuCu (rompska i tetragonska modifikacija) i AuCu₃ (kubična modifikacija).

Slitina zlata s bakrom općenito je tvrđa, veće vlačne čvrstoće i lakše se tali od čistoga zlata. Električna otpornost, toplinska provodnost i čvrstoća mijenjaju se toplinskom obradom, a opaženo

je znatno očvršćivanje sa starenjem slitine. Tim se slitinama često dodaju i drugi metali te tako nastaju ternarni sustavi Au-Cu-Cd, Au-Cu-Mn, Au-Cu-Ni, Au-Cu-Pd itd.



Sl. 3. Fazni dijagram binarnog sustava zlato-bakar

Binarne slitine u sustavu zlato-željezo. Dodatak željeza snizuje talište do minimuma pri 1030 °C, što odgovara slitini s molnim udjelom željeza od 20%. Zlatne slitine bogate željezom odlikuju se feromagnetičnošću.

Druge su važne binarne zlatne slitine one s kobaltom, kromom, niklom, paladijem, platinom i cinkom.

Amalgami. Zlatni se amalgami stvaraju pri sobnoj temperaturi izravnim spajanjem metala. Živa otapa zlato u molnom udjelu od 0,11% pri 0 °C, a u udjelu od 0,126% pri 100 °C. Zlato apsorbira živu stvarajući srebrenobijelu krutinu s molnim udjelom zlata od ~40%. Živa se iz amalgama može ukloniti zagrijavanjem ili otapanjem u dušičnoj kiselini.

Upotreba zlatnih slitina. Mnogobrojne se zlatne slitine (tabl. 3) zbog svojih izvanrednih svojstava upotrebljavaju u mnogim područjima tehnike, pa i u specijalne svrhe kao što je proizvodnja kovanog novca. Tradicijski se količina zlata u zlatnom nakitu i zlatnim slitinama za neke druge svrhe izražava u karatima (k), iako se najčešće navodi finoća u promilima. Čisto je zlato 24-karatno, a 18-karatna je, npr., slitina u kojoj ima 18 masenih dijelova zlata na 24 masena dijela slitine kao cjeline. Ista se slitina definira i finoćom 750, jer sadrži 750 dijelova zlata na 1000 dijelova slitine kao cjeline (750‰).

Tablica 3
NEKE ZLATNE SLITINE TRGOVAČKE VAŽNOSTI

Naziv slitine	Maseni udio (%)						
	Zlato	Bakar	Srebro	Željezo	Nikal	Paladij	Platina
Zlato za zlatnike	90	10					
Zlatarsko zlato	75	25					
14-karatno zlato, obično	58	14...28	11...28				
14-karatno zubno zlato	58	12	30				
Tamno crveno zlato	50	50					
Sivo zlato	86		0...8,6	5,4...14			
Modro zlato	75			25			
Bijelo (paladijevo) zlato	90					10	
Bijelo (platinsko) zlato	60						40
22-karatno tamno zubno zlato	92	3,1	4,9				
Svijetložuto zlato	92		0...8	0...8			
Zlato za električne kontakte	70		25		0...5		0...5
Zlato za lemljenje	50	17	33				

Slitine za zlatnike. Zlatni se novac uglavnom proizvodi od slitine zlata s bakrom, rijetko sa srebrom, a katkad i uz dodatak drugih metala.

Standardi za slitine za zlatnike razlikuju se od jedne zemlje do druge. Slitina finoće 900, dakle s 90% zlata i 10% bakra i srebra (21,6k), koji se dodaju da povećaju tvrdoću, standard je za zlatnike u SAD, Francuskoj, Grčkoj, Japanu i mnogim drugim zemljama. Britansko *sterlinško* ili *standardno* zlato za zlatnike ima 22 karata (91,6% zlata, a ostatak je obično bakar). Isti standard rabi se i u Brazilu, Portugalu, Turskoj, Indiji, Peruu i Čileu. U Australiji se uzima britanski standard, ali umjesto bakrom legira se zlato srebrom te su australski zlatnici zelenkastožuti, za razliku od crvenkastožutih britanskih zlatnika. Katkad se rabe i vrlo osebnijni standardi. Nekad se u Austriji upotrebljavala slitina u kojoj je odnos zlata i legiranih metala bio 72:1. Takva se slitina pokazala premekanom za zlatnike.

Slitine za nakit. Od zlatnih slitina za proizvodnju nakita i lemljenje u zlatarstvu služe slitine s bakrom i srebrom. Osim propisane čistoće, one moraju imati i točno određenu boju, koja može biti od crvene do žutozelene, u čak pedesetak tonova. O količini zlatu pridodanih metala ovise i mehanička svojstva slitine. Najveću tvrdoću imaju 12-karatne i 14-karatne slitine s jednakim udjelima srebra i bakra. Osim obojenih, tražene su i bijele slitine s paladijem i niklom, od kojih se one s niklom odlikuju velikom tvrdoćom. Slitine se priređuju u malim količinama taljenjem čistih metala u granuliranom obliku koji omogućuje točno vaganje. Tali se u vakuumu ili atmosferi inertnog plina da bi se spriječio dodir s kisikom iz zraka. Zlato i srebro, a također i zlato i bakar tvore čvrstu otopinu u bilo kojem koncentracijskom omjeru. Kako se pak srebro i bakar miješaju samo ograničeno, ternarna slitina zlata, srebra i bakra koja sadrži manje od 50% zlata pokazuje područja heterogenosti. Povećavanjem udjela srebra smanjuje se sposobnost refleksije u crvenom dijelu spektra, te je tako slitina koja sadrži 25% srebra izrazite zelene boje. Bakar pridonosi crvenom odsjaju. Slitina koja sadrži 75% zlata, a ostatak čine bakar i srebro u jednakim omjerima, žute je boje.

Slitine za zubotehničke svrhe. Osim zlata, slitine za upotrebu u zubarstvu i zubnoj protetici sadrže većinom srebro i bakar. Međutim, od sličnih se zlatarskih slitina razlikuju po tome što obično sadrže i manje udjele platinskih metala. Svrstavaju se u lijevane slitine, slitine za lemljenje i slitine za žice velike vlačne čvrstoće. Lijewane slitine rabe se uglavnom za inkrustacije, dijelove zubnih mostova i dr. i u osnovi su istog sastava kao žute i bijele zlatne slitine za izradbu nakita, ali često sadrže platinu ili paladij (u udjelu od nekoliko postotaka) da bi se povećala čvrstoća i tvrdoća. Sastav slitine za lemljenje odgovara sastavu žutih zlatarskih slitina uz mali udio kositra i cinka radi sniženja tališta, koje je to više što je veći udio zlata. Žice velike vlačne čvrstoće služe za izradbu spona i mostova, a sadrže dosta velik udio platine ili paladija ili obaju metala. Kaljena žica od 50% zlata, 10% platine, 20% paladija, 7% srebra, 12% bakra i 1% cinka ima vlačnu čvrstoću 970...1040 N/mm² i tvrdoću po Brinellu 210...230. Vlačna čvrstoća i tvrdoća mogu se znatno povećati zagrijavanjem. Te fizikalne značajke odgovaraju onima koje pokazuje čelik.

Slitine za industrijsku proizvodnju. Industrijska se upotreba zlatnih slitina temelji u prvom redu na njihovoj otpornosti prema koroziji. Zlatne slitine našle su posebnu primjenu u *elektrotehnici* i *elektronici*. Kako su srebro i bakar podložni koroziji, kontakti koji su podvrgnuti visokim temperaturama, trenju ili oksidaciji izrađuju se od zlata ili njegovih slitina. Pritom se najčešće primjenjuju postupci oplemenjivanja površine. Zlatne slitine zauzimaju posebno mjesto i u poluvodičkoj tehnici. U tu se svrhu upotrebljavaju slitine s tragovima fosfora, arsena, antimona, bizmuta, aluminija, galija ili indija. Kristali poluvodiča cijepa se listićima zlata debljine 0,025 mm na koje se nalemljuju zlatne žice koje služe kao električni spojevi. Mekanije zlatne slitine služe za izradbu električnih kontakata za struje jakosti manje od 0,5 A, kakve su, npr., u telefonskim aparatima, ali se sve više zamjenjuju ekonomičnijim i otpornijim paladijem.

Radne temperature mlaznih motora vrlo su visoke, a takve uvjete podnose samo materijali vrhunske kvalitete. Zato se kao lem prilikom pričvršćivanja lopatica na rotorsku osovinu suvremenih mlaznih motora uzimaju zlatne slitine. Za mjerenje tem-

perature u raketnim i drugim motorima te pećima upotrebljavaju se termoelementi od slitine zlata i platine.

U kemijskoj se industriji zlatne slitine upotrebljavaju za izradbu korozijski otpornih brtvila te u različitim sigurnosnim uređajima. Valjci za pređenje vlakana od sintetičkih materijala izrađuju se od slitine zlata i platine jer se u njoj mogu izbušiti rupice vrlo malog promjera (0,05 mm). Slitina od 85% zlata i 15% barija pokazuje svojstva supravodljivosti pri vrlo niskoj temperaturi.

Zlato i njegove slitine mnogo se upotrebljavaju kao materijal za lemljenje otporan na koroziju u kemijskim uređajima, te električnoj vakuumskoj opremi.

SPOJEVI ZLATA

Karakteristika je zlata da stvara brojne klusterske spojeve (Au_n) i spojeve u kojima je vezano s drugim metalima, ali je vrlo izrazita težnja za stvaranjem kompleksnih spojeva. U njima zlato ostvaruje najpostojanije veze najčešće s halogenim elementima i sumporom, manje postojane s kisikom i fosforom, a slabe veze s dušikom. Kompleksi su zlata(I) linearni, dok su oni zlata(III) kvadratno-planarni. Spojevi zlata oksidacijskog stupnja +1 nisu osobito stabilni te se nastoje disproporcionirati, tj. djelomično oksidirati do oksidacijskog stupnja +3 ili reducirati do metalnog zlata.

Zlatni(I) cijanid, $AuCN$, postoji u obliku žutih netopljivih kristala. Nastaje pri raspadu zlatnog(III) cijanida ili zagrijavanjem $K[Au(CN)_2]$ sa solnom kiselinom do 50°C. Kristalna mu se struktura sastoji od beskonačnih lanaca atoma zlata premošćenih cijanidnim skupinama. Vrlo lako stvara kompleksne spojeve.

Zlatni(III) oksid, Au_2O_3 , dobiva se kao smeđa krutina polaganim zagrijavanjem $AuOOH$ do 140°C. Raspada se pri 155°C na Au_2O i kisik. Topljiv je u kalijevu hidroksidu, pri čemu nastaje kalijev tetrahidroksoaurat(III) monohidrat, $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$, dok se iz otopine amonijaka taloži zlatni fulminat, prah neizvjesnog sastava i grade.

Zlatni(III) hidroksid, $Au(OH)_3$, žutosmeđi je i netopljiv spoj koji nastaje kada se alkalijski hidroksid dodaje otopini $AuCl_3$ ili $H[AuCl_4]$. Pojavljuje se u obliku hidratiranog, amfoternog oksida Au_2O_3 , koji se otapa u većini kiselina i lako reducira do metalnog zlata. Otapanjem u suvišku hidroksida stvara kompleksne hidroksauratne ione. Upotrebljava se u medicini, pri pozlaćivanju, bojenju gume i porculana.

Zlatni(III) klorid, $AuCl_3$, zapravo je planarna dimerna molekula Au_2Cl_6 , što je ustanovljeno određivanjem molekularne mase u parovitoj fazi. Dobiva se kao smeđa krutina zagrijavanjem $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ do 120°C ili reakcijom klorne vode i zlata. Zagrijavanjem do 175°C raspada se na zlatni klorid i klor. Otapanjem u solnoj kiselini daje $H[AuCl_4]$, dok se u reakciji s amonijakom stvara eksplozivni zlatni fulminat.

Tetrakloroauratna kiselina trihidrat, $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$, dobiva se u obliku svijetložutih higroskopskih igličastih kristala uparivanjem otopine zlatnog(III) klorida u solnoj kiselini. Najpoznatije i u vodi lako topljive soli te kiseline jesu $K[AuCl_4]$ i $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$. Otopina tetrakloroauratne kiseline uobičajeni je komercijalni spoj zlata koji služi za pripremu drugih spojeva zlata i zlatnih solova.

Natrijev tetrakloroaurat dihidrat, $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$, lako je topljiv, a primjenjuje se za pozlaćivanje, nijansiranje u fotografiji i kao sastojak nekih lijekova.

Natrijev dicijanourat, $Na[Au(CN)_2]$, dobiva se otapanjem zlatnog(I) cijanida u suvišku alkalnog cijanida, pri čemu se stvara postojani dicijanouratni(I) ion. Upotrebljava se za pozlaćivanje u elektronici, u urarstvu i draguljarstvu.

Zlatni alkili. Tri su tipa zlatnih alkila s općim formulama AuR_3X , AuR_2Y i $AuRY_2$, gdje je R alkilni radikal, X piridin ili tolilamin, a Y je Cl, Br ili CN. Dialkilni su spojevi tekućine ili krutine niskog tališta. Dobivaju se reakcijom pripadnog Grignardova reagensa i eterske ili piridinske otopine $H[AuCl_3(OH)]$. Dialkilni spojevi zlata bezbojni su i topljivi u organskim otapalima, ali ne i u vodi. Dialkil-cijanidi su tetramerni, a struktura im je kvadratno-planarna. Alkil-zlatni merkaptidni spojevi su koji kao alkil sadrže $t-C_4H_9$, $t-C_8H_{17}$, $t-C_{12}H_{25}$, $t-C_{16}H_{33}$. Raspadaju se pri 200–260°C, a rabe se za termičko pozlaćivanje nehrđaju-

ćeg čelika i plastike. Zlatni kompleksi alkil-fosfonata i amonijaka aditivi su visokotlačnim organskim sredstvima za podmazivanje.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA ZLATA

Svjetska se proizvodnja i potrošnja zlata tijekom povijesti mijenjala u skladu s povećanjem broja stanovnika, otkrićem novih područja i kontinenta te općim tehničkim i tehnološkim razvitkom. Procjenjuje se da se do 1700. godine godišnje nije proizvodilo više od 10 t zlata. Do kraja XIX. st. proizvodnja zlata porasla je do 500 t, da bi 1936. dosegla 1000 t, a današnjih dana više od 1900 t. Procjenjuje se da recikliranjem dobivena količina zlata nije veća od 400 t. Prema statističkim podacima Ujedinjenih naroda za 1992. zlato se proizvodilo u 61 zemlji svijeta. Danas najviše zlata proizvode Južnoafrička Republika, zemlje bivšeg SSSR, SAD, Australija, Kanada i Kina. Povijesno gledajući, najveći dio od do danas ukupno proizvedenog zlata otpada na Južnoafričku Republiku (25%), a zatim slijede SAD i nekadašnja stara carstva (po 15%), bivši SSSR (12%), Australija (10%) i Kanada (5%), dok su sve ostale zemlje proizvele preostalih 18%. Zalihe zlata u Zemlji procijenjene su na 11000 t, od čega se polovica nalazi u Južnoafričkoj Republici.

Okolo dvije trećine do danas proizvedenog zlata nalazi se u državnim blagajnama (~35000 t), pri čemu 40% svjetskih službenih zlatnih zaliha otpada na europske središnje banke, a trećina je u privatnom posjedu u obliku nakita i u industriji. Desetljećima se vjerovalo da taj metal jamči zaštitu gospodarstva zemlje u nepredvidivim ekonomskim zbivanjima. Stoljeće i pol središnje su banke povećavale zlatne zalihe, zbog čega je cijena zlata bila iznimno visoka. Pošto su 1970. SAD ukinule zamjenjivost dolara za zlato, formalno se promijenilo značenje zlata kao monetarnog standarda. Nedostatak je posjedovanja zlata što ono ne donosi kamate, a postoje stalni troškovi njegova skladištenja i čuvanja. Međutim, njegova je prednost što mu vrijednost u vrijeme inflacije raste. Da bi se ostvarila što veća zarada pri upravljanju državnim zalihama, mnoge zemlje nastoje smanjiti onaj dio koji u obliku zlatnih poluga ne donosi nikakvu dobit. To je većinom preradba u zlatnike, što primjerice radi belgijska središnja banka, koja od 1987. izdaje zlatne kovance ECU.

U industrijske se svrhe godišnje troši ~1800 t zlata, od čega na proizvodnju nakita otpada 85%, a ostatak se podjednako potroši u zubarstvu i elektrotehnici. SAD potroše godišnje u industriji, draguljarstvu i zubarstvu tri puta više zlata nego li ga proizvedu. Godišnja potrošnja zlata u električnoj industriji iznosi oko 100 t, uz velik udio povrata staroga metala radi recikliranja.

LIT.: B. F. G. Johnson, R. Davis, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3. Pergamon Press, Oxford 1973. – R. J. Puddephatt, The Chemistry of Gold. Elsevier, Amsterdam 1978. – W. S. Rapson, T. Groenewald, Gold Usage. Academic Press, London 1978. – R. J. Puddephatt, Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5. Pergamon Press, Oxford 1987.

B. Kaitner

ZRAK, plinska smjesa što obavlja naš planet i prati njegovu rotaciju. To je dakle Zemljina atmosfera vezana uz Zemlju uglavnom gravitacijskim silama, a tek u višim slojevima, iznad 1000 km, prevladavaju elektromagnetske interakcije. U ovom se članku zrak kao smjesa tvari opisuje s kemijskog stajališta, razmatra se njegov postanak i njegov današnji stanje s obzirom na onečišćavanje i zagađivanje okoliša. Opći podaci o Zemljinoj atmosferi, podjela atmosfere na slojeve, sastav i svojstva zraka u blizini Zemljine površine i meteorološki elementi opisani su na drugom mjestu (v. *Meteorologija*, TE 8, str. 452).

Dugo se studij atmosfere bavio samo fizikom i početci atmosfernih znanosti leže u granama primijenjene fizike kao što su meteorologija, koja se bavi vremenskom ovisnosti atmosferskih pojava, i klimatologija, koja proučava dugovremenski prosjek tih pojava. S kemijskog se stajališta ulazilo samo u analizu sastava atmosfere s obzirom na glavne sastojke zraka kojih su se koncentracije smatrale konstantne. U biologiji se zrak smatrao vanj-