

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49+546.593:938:131

ХЛОРОГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2020 г. И. В. Миронов^{a, b, *}, В. Ю. Харламова^{a, b}^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: imir@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.08.2019 г.

После доработки 09.10.2019 г.

Принята к публикации 28.10.2019 г.

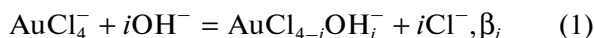
Исследованы равновесия ступенчатого замещения $\text{AuCl}_4^- + i\text{OH}^- = \text{AuCl}_{4-i}\text{OH}_i^- + i\text{Cl}^-$, β_i в водном растворе при 50 и 80°C ($I = 1$ моль/л NaCl). Определены константы равновесий: $\lg \beta_1 = 7.26$, $\lg \beta_2 = 13.98$, $\lg \beta_3 = 19.66$, $\lg \beta_4 = 24.78$ (50°C); $\lg \beta_1 = 6.89$, $\lg \beta_2 = 13.13$, $\lg \beta_3 = 18.43$, $\lg \beta_4 = 23.30$ (80°C). Они ниже, чем аналогичные константы при 25°C. Рассчитаны спектры комплексных форм при 80°C, изучено гетерогенное равновесие $0.5\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_S + \text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_4^- + 0.5x\text{H}_2\text{O}$ для красной модификации $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_S$ при 80°C, $\lg K_S = 3.7 \pm 0.2$. Полученные результаты могут быть полезны в геохимии и при синтезе золотых наночастиц.

Ключевые слова: комплексы золота(III), константы устойчивости, равновесия в растворе, замещение лигандов, повышенные температуры

DOI: 10.31857/S0044457X20030095

ВВЕДЕНИЕ

Данные о равновесиях с участием смешанных хлоридно-гидроксидных комплексов золота(III):



имеют большое практическое значение в геохимии [1, 2], нанохимии [3–7] и других областях [8]. Например, при получении наночастиц золота в большинстве известных способов используют восстановление HAuCl_4 различными восстановителями при повышенных температурах. Кинетика восстановления зависит от вида исходных форм золота(III) [8–11]. В ряде работ [3–7] на примере стандартного цитратного метода было показано, что pH исходных растворов является важнейшим фактором, влияющим на размер, форму и дисперсность получаемых наночастиц, что связывают с преобладанием в растворе различных хлоридно-гидроксидных комплексов $\text{AuCl}_{4-i}\text{OH}_i^-$ и их различной реакционной способностью. Равновесия (1) изучали в работах [12–15], полученные значения констант β_i хорошо согласуются между собой. Однако все эти исследования были выполнены при комнатной температуре, в то время как большинство указанных практических за-

дач требует данных при более высоких температурах. Поэтому основной целью нашей работы было изучение равновесий (1) при повышенных (50 и 80°C) температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный концентрированный раствор HAuCl_4 готовили растворением металлического золота (99.9%) в царской водке. Полученный раствор упаривали несколько раз, добавляя HCl, а затем воду. В работе также использовали растворы NaOH и HCl (фиксанал), хлорид и перхлорат натрия (ч. д. а.), бидистиллированную воду. Концентрацию золота(III) в исходном растворе устанавливали спектрофотометрически по поглощению HAuCl_4 в солянокислом растворе ($C_{\text{HCl}} = 0.1$ моль/л, $\epsilon = 5600$ л/(моль см) при 312 нм).

Исходные рабочие растворы для изучения равновесий (1) содержали HAuCl_4 ($C_{\text{Au}} = (1.0–5.0) \times 10^{-3}$ моль/л) и NaCl (1 моль/л). Высокая концентрация хлорид-ионов была необходима для предотвращения выпадения гидроксида золота(III) в нейтральной и щелочной области. В ходе эксперимента растворы титровали щелочью

(NaOH, $C = 0.329$ моль/л) до pH 9 и затем назад кислотой (HCl, $C = 0.4$ моль/л) с измерением pH после достижения устойчивых значений потенциала в каждой точке. Хорошее совпадение данных, полученных при титровании щелочью (прямое) и кислотой (обратное), свидетельствовало об отсутствии систематических ошибок, связанных с неполным достижением равновесия, испарением раствора или восстановлением золота(III). Общее время одного эксперимента не превышало 1.5 ч. Отсутствие значимого восстановления золота(III) за это время другими компонентами раствора при 80°C было установлено в отдельном эксперименте: спектры растворов HAuCl_4 ($C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л) в 1 моль/л NaCl до и после нагревания полностью совпали.

Было выполнено несколько экспериментов по изучению гетерогенного процесса образования гидроксида золота(III) $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_s$. Исходные растворы содержали HAuCl_4 ($C_{\text{Au}} = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л), $I = 1$ моль/л (NaClO_4). К растворам добавляли NaOH ($n_{\text{OH}}/n_{\text{Au}} = 3.5$ или 4.5) и выдерживали их при требуемой температуре ~2 ч. Измеряли pH растворов и в ряде случаев из них отбирали пробы для определения C_{Au} в водной фазе. Для дополнительного снижения $[\text{Cl}^-]$ и сдвига равновесия в сторону образования гидроксида золота(III) к растворам добавляли AgNO_3 .

Протонирование цитрат-иона $\text{Cit}^{3-} + i\text{H}^+ = \text{H}_i\text{Cit}^{i-3}$ изучено в работе [16]. Константы протонирования мало зависят от температуры. Эти данные использовали для расчетов концентрации форм при синтезе наночастиц после коррекции на изменение ионной силы по уравнению $\lg K(I) = \lg K(0) - 0.577\Delta z^2 I^{1/2}/(1 + 1.5I^{1/2})$ [17].

Эксперименты выполняли при температурах 50 и 80°C, которые задавали с помощью термостата U2. Стакан с рабочим раствором (50 мл) был плотно закрыт крышкой с четырьмя отверстиями для электрода, термометра, обратного холодильника и ввода титранта. Все отверстия были снабжены манжетами, обеспечивающими достаточную герметичность соединений. Отверстие для титранта имело крышку, которую открывали только для введения NaOH или HCl микропипеткой и затем закрывали. В качестве обратного холодильника использовали стеклянную трубку 0.4×15 см. Для точного контроля температуры конец ртутного термометра помещали непосредственно в стакан с рабочим раствором. Непостоянство температуры не превышало ± 0.4 (80°C) и $\pm 0.3^\circ\text{C}$ (50°C). Специальный эксперимент показал, что в течение 2 ч при 80°C и умеренном перемешивании магнитной мешалкой в данной ячейке потерь раствора вследствие испарения не происходит.

Измерения pH проводили при помощи стеклянного комбинированного электрода ЭСК 10301/7

(допустимый рабочий предел температуры 100°C), прибор Radelkis OP-208. При расчетах по уравнению Нернста $E = E^\circ + \theta \lg[\text{H}^+]$ использовали значения угловых коэффициентов $\theta = 64.12$ и 70.08 мВ/лог. ед. для 50 и 80°C соответственно. Величину E° определяли при калибровке электрода по растворам сильной кислоты HCl (0.01 M) в 1 моль/л NaCl при точно таких же условиях (объем раствора, температура, расположение электрода), что и в основных экспериментах. Стандартное отклонение для независимых измерений s_E составляло ~1 мВ. Возможность использования теоретических наклонов в области высоких значений pH может быть выяснена при помощи калибровки электрода в щелочной области. Однако она осложнена влиянием щелочной ошибки, приводящей к заниженным значениям pH. Из опыта известно, что щелочная ошибка в первую очередь зависит от выбора электрода. Используемый в работе электрод проявлял заметную щелочную ошибку в области $\text{pH} > 11$. Например, при $t = 25^\circ\text{C}$ и $C_{\text{OH}^-} = 2.56 \times 10^{-2}$ моль/л рассчитанная из потенциалов величина $\lg K_w$ была лишь на 0.03 выше правильного значения -13.73 [18]. Поскольку в работе не использовали значения $\text{pH} > 9$, влияние щелочной ошибки можно было не учитывать.

При повышенных температурах, в отличие от 25°C, равновесие (1) устанавливается гораздо быстрее и время установления потенциала обычно не превышает 2–3 мин. Лишь при $\text{pH} > 8$ и $t = 50^\circ\text{C}$ оно достигало 10–15 мин. При изучении гетерогенного равновесия (2) воспроизводимость показаний была хуже (5–8 мВ), чем при изучении гомогенных равновесий (1). Время достижения устойчивых значений потенциала при $t = 80^\circ\text{C}$ достигало 1 ч. При $t = 50^\circ\text{C}$ равновесие (2) не устанавливалось за время эксперимента (1.5 ч) и потенциал продолжал систематически изменяться.

УФ-спектры растворов снимали на приборе Spесord в диапазоне $\lambda = 215\text{--}350$ нм, $l = 0.1\text{--}1$ см. В качестве раствора сравнения использовали воду. Прибор был снабжен блоком для термостатирования кювет с растворами при повышенной температуре.

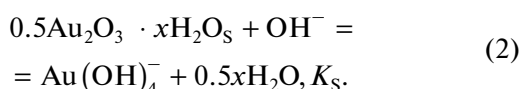
Величины равновесных концентраций $[\text{OH}^-]$ рассчитывали из значений pH при помощи ионных произведений воды [18] для требуемых температур и ионной силы (1 моль/л NaCl): $\lg K_w = -12.97$ (50°C) и -12.29 (80°C).

Учет влияния теплового расширения раствора на объемные концентрации компонентов проводили при помощи коэффициентов термического расширения воды. Однако сравнение результатов расчетов показало малое влияние этого фактора. Обработку данных для равновесий (1) проводили с использованием функции образования \bar{n} (Бьер-

рума), значения которой рассчитывали из известных общих концентраций компонентов (C_{Au} , C_{OH} , C_H) и измеренных величин $[H^+]$, принимая, что $[Cl^-] = C_{NaCl} = 1$ моль/л, поскольку $C_{NaCl} \gg C_{Au}$. Расчет констант равновесий проводили при помощи нелинейного весового МНК, минимизируя функцию $S^2 = \sum w_i (\bar{n}_{j,calc} - \bar{n}_{j,exp})^2$ в пространстве констант β_i (1). Стандартные отклонения $\lg \beta_i$ и $\lg K_i$ оценивали из выражения $s_{K_i}^2 = \Sigma (\partial \lg K_i / \partial \bar{n}_j)^2 s_n^2$, в котором частные производные рассчитывали численно, $s_n^2 \approx S_{min}^2 / (N - 4)$, N – число экспериментальных значений \bar{n}_j .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления равновесия замещения лигандов (1) при 25°C требуется от нескольких часов до суток. Скорость зависит от концентрации Cl^- и рН и значительно снижается с номером ступени. Первая ступень ($AuCl_4^- \rightarrow AuCl_3OH^-$) быстрая, последующие – более медленные. Обратный переход в $AuCl_4^-$ при добавлении HCl происходит быстро. При повышенных температурах скорости процессов (1) выше, и потенциал обычно достигал устойчивого значения через 2–3 мин, кроме области $pH > 8$, где для установления потенциала при 50°C требовалось более 10 мин. Значимый при очень низких концентрациях ($C_{Au} \approx 1 \times 10^{-5}$ моль/л) процесс восстановления золота(III) в наших условиях не проявлялся. Кроме равновесий (1), при невысокой концентрации $[Cl^-]$ в системе хлоридно-гидроксидных комплексов золота(III) возможно выделение нерастворимого гидроксида



По данным работы [14], при $t = 25^\circ C$ $\lg K_s = 3.4$ для красной модификации $Au_2O_3 \cdot xH_2O$, составленной под слоем раствора в течение 3 нед. Гидроксид золота(III) имеет несколько модификаций, различающихся размером частиц, цветом, строением и растворимостью. Наиболее мелкая и хорошо растворимая из них – белая – довольно быстро переходит в желтую, оранжевую и, наконец, в наиболее крупную и наименее растворимую красную. Нередко из раствора выделяется сразу красная модификация. Она тоже стареет, и ее растворимость снижается. Для предотвращения процесса (2) исследование растворов в широком диапазоне рН нужно проводить в присутствии избытка хлорид-ионов. В этих условиях все золото(III) присутствует в растворе только в форме хлоридно-гидроксидных комплексов $AuCl_{4-i}(OH)_i^-$

($i = 0-4$). Доля каждой формы зависит от рН и равновесной концентрации хлорида

$$\alpha_i = \frac{[AuCl_{4-i}(OH)_i^-]}{C_{Au}} = \frac{\beta_i X^i}{1 + \sum \beta_i X^i}, \quad (3)$$

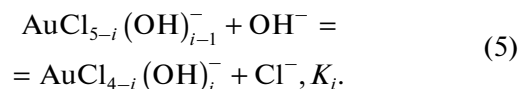
где $\beta_i = [AuCl_{4-i}(OH)_i^-][Cl^-]^i / [AuCl_4^-][OH^-]^i$ – полные константы равновесий (1), $X = [OH^-]/[Cl^-]$. Используемая нами функция образования (Бьеррума)

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{C_{OH} - C_H - ([OH^-] - [H^+])}{C_{Au}} = \\ &= \frac{\sum i \beta_i X^i}{1 + \sum \beta_i X^i} = \sum i \alpha_i, \end{aligned} \quad (4)$$

показывает среднее число лигандов OH^- , связанных с одним атомом Au. С одной стороны, она прямо связана с константами равновесий (1) и величиной X , а с другой – может быть определена из экспериментальных данных. В уравнении (4) C_{OH}^0 – общая концентрация добавленной $NaOH$, C_H^0 – общая концентрация кислоты ($HAuCl_4 + HCl$), равновесная концентрация $[H^+]$ рассчитывается из показаний стеклянного электрода, а $[OH^-] = K_w/[H^+]$. Выбор метода рН-метрии для изучения данной системы обусловлен высокими значениями β_i и необходимостью расчета $[OH^-]$. Использование другого метода, например УФ-спектроскопии, потребовало бы резкого снижения C_{Au} , что нежелательно из-за влияния дополнительных процессов при низкой концентрации золота(III) и значительно усложнило бы обработку данных.

Полученные экспериментальные функции образования приведены на рис. 1. Видно, что результаты титрования щелочью (прямого) и кислотой (обратного) практически не различаются.

Полученные после обработки функций образования величины констант β_i приведены в табл. 1. Здесь же приведены значения частных констант $K_i = \beta_i / \beta_{i-1}$ отдельных ступеней



Функции образования, рассчитанные с полученными величинами β_i (табл. 1) и данными [14] для 25°C, также показаны на рис. 1. Для обеих зависимостей при $t = 50$ и 80°C стандартное отклонение $s_n = 0.03$.

При помощи простых соотношений $\beta_{ih} = \beta_i (K_w)^i$ приведенные значения β_i можно пересчитать в константы равновесий гидролиза: $AuCl_4^- + iH_2O = AuCl_{4-i}(OH)_i^- + iH^+ + iCl^-$, β_{ih} . В то время как

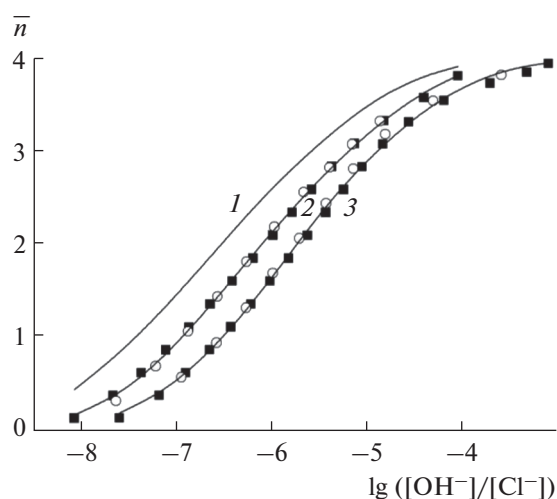


Рис. 1. Зависимости функции образования \bar{n} от $\lg([OH^-]/[Cl^-])$ при разных температурах: 1 – 25 (по данным [14]), 2 – 50, 3 – 80°C. ■ – титрование NaOH, ○ – титрование HCl, сплошные линии – расчет. $C_{Au} = 2.38 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_{NaCl} = 1$ моль/л.

константы замещения β_i значительно снижаются с ростом температуры, константы гидролиза, наоборот, возрастают. Так, $\beta_{1h}(25^\circ C) = 10^{-5.83}$, а $\beta_{1h}(80^\circ C) = 10^{-5.40}$. Это вызвано более резким ростом ионного произведения воды: $\lg K_w = -13.70$ (25°C) и -12.29 (80°C). Таким образом, гидролиз $AuCl_4^-$ при повышенной температуре протекает более полно.

Изучение гетерогенного процесса (2) проводили при $I = 1$ моль/л ($NaClO_4$), т.е. хлорид-ионы в растворе появлялись только в результате процессов замещения (1). К раствору, содержащему $HAuCl_4$, добавляли NaOH в соотношениях $C_{OH}^0/C_{Au}^0 = 3.5$ и 4.5. Полученные растворы нагревали до 50 или 80°C и выдерживали при этой температуре при непрерывном измерении pH. Во всех случаях получаемый осадок гидроксида золота(III) имел красный цвет.

Константа равновесия (2) может быть рассчитана из выражения

$$K_S = \frac{(3C_{Au} - C_{OH} + [OH^-])\alpha_4}{(3 - \bar{n})[OH^-]}, \quad (6)$$

которое следует из уравнений материального баланса

$$C_{Au}^0 = C_{Au} + C_{Au}^*, \quad C_{OH} = \bar{n}C_{Au} + 3C_{Au}^* + [OH^-], \quad (7)$$

где α_4 – доля $Au(OH)_4^-$, $C_{Au} = \Sigma[AuCl_{4-i}(OH)_i^-]$ – общая концентрация форм золота(III) в растворе,

C_{Au}^* – часть золота(III), перешедшая в осадок в составе гидроксида $Au_2O_3 \cdot xH_2O$, $C_{OH} = C_{OH}^0 - C_{Au}$. Для расчета $X = [OH^-]/[Cl^-]$ использовали соотношение $[Cl^-] = C_{OH} - [OH^-] + C_{Au}^*$. В каждой экспериментальной точке из системы уравнений (7) определяли долю $Au(OH)_4^-$ и C_{Au}^* при помощи констант β_i (табл. 1), измеренных устойчивых значений pH и известных величин K_w . Для $t = 80^\circ C$ средняя величина равна $\lg K_S = 3.6 \pm 0.2$, что лишь ненамного выше, чем для 25°C. Такое же значение ($\lg K_S = 3.6$) было получено в экспериментах, когда отбирали пробы горячего раствора с известным pH из ячейки и определяли в них C_{Au} по УФ-спектру $AuCl_4^-$ после охлаждения и разбавления 0.1 M HCl.

При 80°C для достижения устойчивого значения потенциала требовалось около 1 ч. Добавление к растворам $AgNO_3$ ($C_{Ag}/C_{Au} = 1$ или 2) для дополнительного снижения $[Cl^-]$ приводило к практически полному выделению золота(III) в осадок гидроксида. При $t = 50^\circ C$ за время эксперимента равновесие достигнуто не было.

При нагревании раствора от 25 до 80°C в УФ-спектре $AuCl_4^-$ обе основные полосы ($\epsilon = 38000$ при 227 нм и 5600 л/(моль см) при 314 нм) снижают свою интенсивность: первая на 11%, вторая на 17%, что значительно больше, чем изменение кон-

Таблица 1. Константы равновесий (1, 5) при $t = 25, 50$ и $80^\circ C$, $I = 1$ моль/л ($NaCl$)

Константы	<i>i</i>			
	1	2	3	4
$\lg \beta_i(25^\circ C)$ [14]	7.87	14.79	20.92	25.98
$\lg \beta_i(50^\circ C)$	7.26 ± 0.08	13.98 ± 0.04	19.66 ± 0.08	24.78 ± 0.05
$\lg \beta_i(80^\circ C)$	6.89 ± 0.07	13.13 ± 0.04	18.43 ± 0.07	23.30 ± 0.04
$\lg K_i(25^\circ C)$ [14]	7.87	6.92	6.13	5.06
$\lg K_i(50^\circ C)$	7.26 ± 0.08	6.72 ± 0.10	5.68 ± 0.10	5.12 ± 0.09
$\lg K_i(80^\circ C)$	6.89 ± 0.07	6.24 ± 0.09	5.30 ± 0.10	4.87 ± 0.08

центрации из-за теплового объемного расширения растворов (2.7%). Обе полосы также проявляют небольшой ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) сдвиг в красную сторону. Съемку спектров производили в среде 0.1 моль/л HCl, после охлаждения растворов интенсивность спектров восстанавливалась. Следовательно, наблюдаемые изменения не связаны с гидролизом или восстановлением золота(III). Для получения УФ-спектров остальных комплексов при 80°C снимали спектры растворов с разным соотношением $C_{\text{OH}}/C_{\text{Au}} = 1, 2, \dots, 4$ ($C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{NaCl}} = 1$ моль/л). Для каждого раствора при помощи констант β_i (табл. 1) рассчитывали равновесные концентрации форм $[\text{AuCl}_{4-i}(\text{OH})_i^-]$ и затем для каждой длины волны λ_j определяли ϵ_{ij} ($i = 1-4$) решением линейной системы уравнений

$$\left\{ (A_j - \epsilon_{0j} [\text{AuCl}_4^-]) / l = \sum \epsilon_{ij} [\text{AuCl}_{4-i}(\text{OH})_i^-] \right\}. \quad (8)$$

Полученные спектры форм при $t = 80^\circ\text{C}$ представлены на рис. 2. Они мало отличаются от спектров форм при 25°C , приведенных в [14].

Как отмечено выше, в ряде работ было показано, что на форму и размер золотых наночастиц, получаемых цитратным методом, очень большое влияние оказывает pH исходного раствора, что связано с различной реакционной способностью форм золота(III) и цитрата $\text{H}_i\text{Cit}^{i-3}$. Этот важный эмпирический результат обычно сопровождается расчетами при помощи констант равновесий долей форм с целью объяснения результатов и определения оптимальных условий синтеза. Однако есть два важных момента. Во-первых, использование подобных расчетов равновесного состава (долей форм) при получении наночастиц приемлемо только в том случае, если скорость установления равновесия (1) выше, чем скорость восстановления золота(III) цитратом. Если же, наоборот, скорость восстановления значительно выше скоростей отдельных ступеней замещения (1), то доля смешанных форм $\text{Au}(\text{OH})_i\text{Cl}_{4-i}^-$ с $i \geq 2$ будет оставаться низкой, поскольку они просто не успеют образоваться. Как отмечено выше, скорость первой ступени замещения (1) высокая, и поэтому основной смешанной формой в этом случае будет AuCl_3OH^- , а pH таких неравновесных растворов будет выше, чем равновесных. Во-вторых, равновесные доли форм α_i для золота(III) зависят не только от pH, но и в равной степени от $[\text{Cl}^-]$ (3). При синтезе наночастиц ионы Cl^- появляются в растворе обычно только в результате замещения (1), и поэтому их количество зависит также от C_{Au} . Следовательно, даже при постоянном значении pH доли α_i зависят от C_{Au} . При расчетах этот фактор обычно игнорируется, хотя эмпирически влияние C_{Au} на размер наночастиц изучено, например, в работах [19, 20]. На рис. 3 приведены

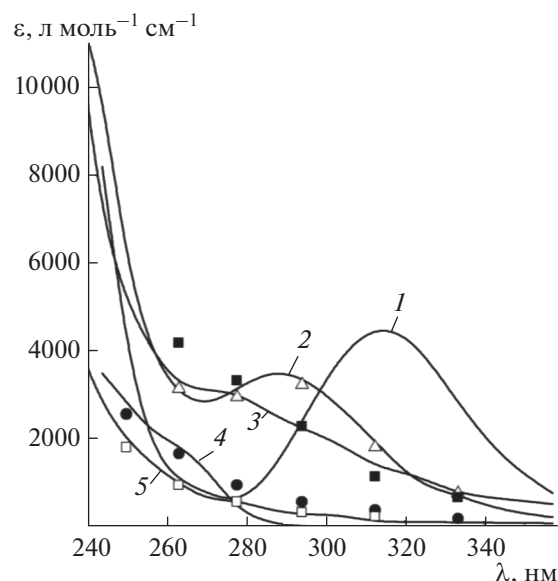


Рис. 2. Спектры форм золота(III) в водном растворе (1 M NaCl) при $t = 80^\circ\text{C}$ (сплошные линии) и 25°C (символы) [14]: 1 – AuCl_4^- ; 2, Δ – AuCl_3OH^- ; 3, \blacksquare – $\text{AuCl}_2\text{OH}_2^-$; 4, \bullet – $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$; 5, \square – $\text{Au}(\text{OH})_4^-$.

зависимости долей форм золота(III) от C_{Au} для простой системы $\text{HAuCl}_4 (C_{\text{Au}}) + \text{Na}_3\text{Cit} (C_{\text{Cit}})$ без дополнительного добавления кислоты, щелочи или хлорида. В этой системе равновесные значения pH и $[\text{Cl}^-]$ определяются общими концентрациями C_{Au} и C_{Cit} . Зависимости на рис. 3 были рассчитаны при помощи констант β_i (табл. 1) для $t = 80^\circ\text{C}$ и констант протонирования Cit^{3-} ($\text{p}K_1 = 6.20$, $\text{p}K_2 = 4.80$, $\text{p}K_3 = 3.00$). Поправки в β_i на ионную силу не вводились, поскольку заряды всех ионов в равновесиях (1) одинаковы. Из рис. 3 следует, что при невысоких отношениях цитрата к золоту(III) $r = C_{\text{Cit}}/C_{\text{Au}}$ доли смешанных форм $\text{AuCl}_{4-i}(\text{OH})_i^-$ значительно зависят от C_{Au} . Доля $\text{AuCl}_4^- (\alpha_0)$ мала и не показана. При $r > 5$ для всех C_{Au} преобладающей формой в равновесии является тетрагидроксикомплекс $\text{Au}(\text{OH})_4^-$.

Расчеты также показывают, что во многих случаях при низких соотношениях r отношение $[\text{Au}(\text{OH})_4^-]/[\text{OH}^-]$ выше полученной оценки K_5 (2). Например, для $C_{\text{Au}} = 2.5 \times 10^{-4}$ моль/л эта область расположена при $r < 3$. Это означает, что в таких системах возможно появление твердой фазы гидроксида золота(III), хотя за время синтеза наночастиц ее количество не достигает равновесного значения, однако само наличие дополни-

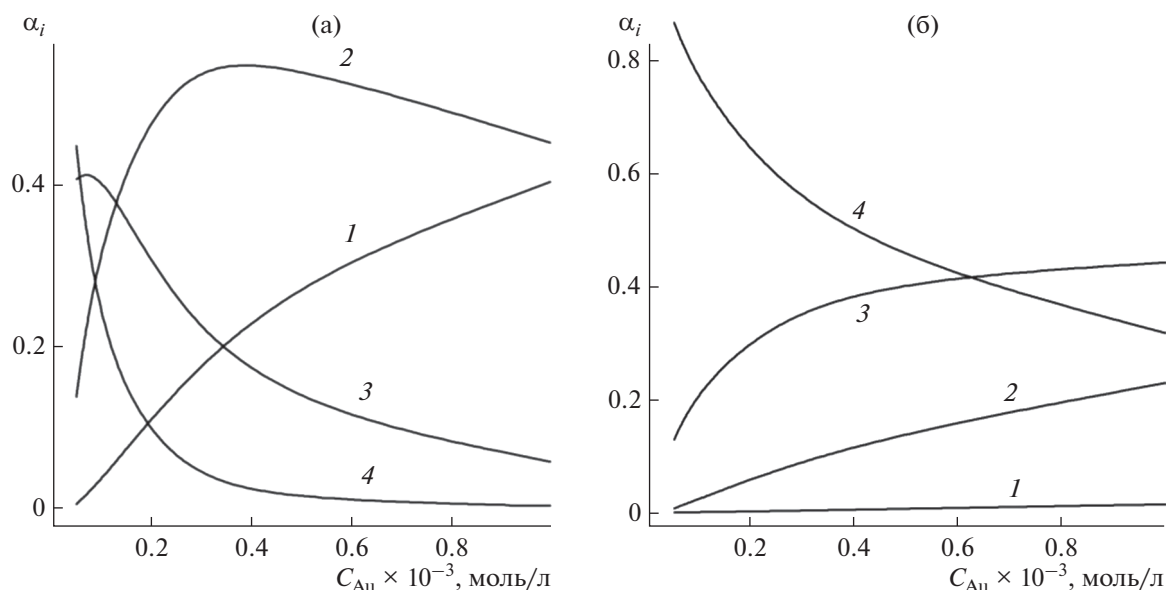


Рис. 3. Зависимости долей форм золота(III) от C_{Au} при $t = 80^\circ\text{C}$ для $C_{Cit}/C_{Au} = 1$ (а) и 3 (б): 1 – $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_2^-$, 2 – $\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^-$, 3 – $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$, 4 – $\text{Au}(\text{OH})_4^-$.

тельной твердой фазы может значительно влиять на характеристики процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи рН-метрии изучены равновесия ступенчатого замещения (1) и определены константы при повышенных (50 и 80°C) температурах. Они оказались заметно ниже известных в литературе констант для $t = 25^\circ\text{C}$. В то же время константы гидролиза, наоборот, выше. При низкой концентрации хлорид-ионов быстро появляется осадок наименее растворимой красной формы гидроксида золота(III). Однако даже при 80°C гетерогенное равновесие (2) устанавливается около 1 ч. Хотя полученные результаты могут быть использованы для расчета равновесных концентраций хлоридно-гидроксидных комплексов золота(III) в растворах при повышенных температурах, тем не менее для практического использования таких расчетов важнейшим является вопрос о скорости установления равновесий (1) по сравнению со скоростью других процессов в системе, в частности, окислительно-восстановительных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Usher A., McPhail D.C., Brugger J. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 3359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.036>
2. Murphy P.J., Lagrange M.S. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. № 21/22. P. 3515. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00246-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00246-4)
3. Ji X., Song X., Li J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 13939. <https://doi.org/10.1021/ja074447k>
4. Tyagi H., Kushwaha A., Kumar A., Aslam M. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 362. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1576-5>
5. Polyakova N.Y., Polyakov A.Y., Sukhorukova I.V. et al. // *Gold Bull.* 2017. V. 50. P. 131. <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0203-2>
6. Ojea-Jimenez I., Campanera J.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 23682. <https://doi.org/10.1021/jp305830p>
7. Shu Wang, Kun Qian, Xing Zhen Bi, Weixin Huang // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 6505. <https://doi.org/10.1021/jp811296m>
8. Mohammadnejad S., Provis J.L., van Deventer J.S.J. // *Comp. Theor. Chem.* 2015. 1073. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.09.005>
9. Maritz B.S., Van Eldik R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. V. 38. № 8. P. 1545. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)90025-7)

10. *Durovic M.D., Bugarcic Z.D., Heinemann F.W., Van Eld-ik R.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3911.
<https://doi.org/10.1039/c3dt53140f>
11. *Paclawski K., Sak J T.* // Min. Metall. Sect. B-Metall. 2015. V. 51. № 2. P. 133.
<https://doi.org/10.2298/JMMB141024017P>
12. *Bjerrum N.* // Soc. Chim. Belg. Bull. 1948. V. 57. P. 432.
13. *Chateau H., Gadet M.-C., Pouradier J.* // J. Chim. Phys. 1966. V. 63. P. 269.
14. *Mironov I.V., Tselodub L.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 4. P. 633. [*Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 706.]
15. *Carlsson L., Lundgren G.* // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.3981/acta.chem.scand.21-0819>
16. *Bates R.G., Pinching G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 4. P. 1274.
<https://doi.org/10.1021/ja01172a039>
17. *Beck M., Nagypal I.* Chemistry of Complex Equilibria. Budapest: Academiai Kiado, 1989.
18. *Harned H.S., Owen B.B.* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York: Reinhold, 1950.
19. *Zabetakis K., Ghann W.E., Kumar S., Daniel M.-C.* // Gold Bull. 2012. V. 45. P. 203.
<https://doi.org/10.1007/s13404-012-0069-2>
20. *Chakraborty A., Ahmad T., Abdullah B.B., Bhattacharjee S.* // Chem. Eng. Trans. 2015. V. 45. P. 1939.
<https://doi.org/10.3303/CET1545324>