

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

На правах рукописи

Исаева Евгения Андреевна

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ПЕРРЕНАТ И ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ**

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук, доцент  
Егоров Николай Борисович

Томск – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 4   |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ЕГО АНАЛИЗ .....  | 10  |
| 1.1 Синтез и применение $\text{Re}_2\text{S}_7$ .....   | 10  |
| 1.2 Структура и свойства $\text{Re}_2\text{S}_7$ .....  | 23  |
| 1.3 Тиоперренаты и их применение .....  | 31  |
| 1.4 Состояние $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водных растворах и их фотохимия.....  | 37  |
| 1.5 Состояние $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах и их фотохимия .....  | 46  |
| 1.6. Выводы по первой главе .....   | 52  |
| ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....   | 54  |
| 2.1 Реагенты, приготовление растворов и образцов.....   | 54  |
| 2.2 Установка лазерного импульсного фотолиза.....   | 55  |
| 2.3 Источники УФ-излучения, применяемые при стационарном<br>фотолизе и их актинометрия.....   | 56  |
| 2.4. Физико-химические и квантово-химические методы исследований .....  | 58  |
| 2.5 Методики количественного анализа продуктов фотолиза .....   | 62  |
| 2.5.1 Количественное определение рения в растворах до и после фотолиза .....  | 62  |
| 2.5.2 Определение рения и серы в образцах $\text{Re}_2\text{S}_7$ .....   | 63  |
| 2.5.3 Определение концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах .....  | 64  |
| 2.6 Методология исследований .....  | 65  |
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ<br>В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ $\text{NaReO}_4$ И $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ..... | 66  |
| 3.1 Фотолиз водных растворов, содержащих $\text{NaReO}_4$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....   | 66  |
| 3.2 Идентификация продуктов фотолиза, образующихся в водных растворах.....  | 79  |
| 3.2.1 Идентификация водорастворимых продуктов фотолиза с использованием<br>КР- и ИК-спектроскопии.....  | 79  |
| 3.2.2 Изменения значений pH в процессе УФ-облучения .....   | 81  |
| 3.3 Идентификация твердофазных продуктов фотолиза .....   | 82  |
| 3.4 Оптические свойства водных суспензий $\text{Re}_2\text{S}_7$ .....  | 96  |
| 3.5 Электронная микроскопия, размер и дзета-потенциал образующихся частиц .....   | 98  |
| 3.6 Стабильность частиц $\text{Re}_2\text{S}_7$ после их синтеза .....  | 105 |
| 3.7 Определение квантовых выходов.....  | 106 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.8 Фотолиз водных растворов тиоперренатов .....   | 108 |
| 3.9 Лазерный импульсный фотолиз водных растворов, содержащих<br>NaReO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 110 |
| Выводы по главе 3 .....  | 112 |
| ГЛАВА 4 ФОТОХИМИЯ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.   |     |
| МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОПЕРРЕНАТ-ИОНОВ и Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .....  | 114 |
| 4.1 Стационарный фотолиз водных растворов Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 114 |
| 4.1.1 Исследование фотолиза Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в бескислородных водных растворах .....  | 115 |
| 4.1.2 Исследование фотолиза Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в воздушно-насыщенных водных<br>растворах .....  | 116 |
| 4.2 Исследование газообразных продуктов фотолиза Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 124 |
| 4.3 Наносекундный лазерный импульсный фотолиз водных растворов Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 126 |
| 4.4. Количественное описание реакций, происходящих при лазерном<br>импульсном фотолизе S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -ионов .....  | 134 |
| 4.5 Квантово-химические расчеты анион-радикалов, образующихся при<br>фотолизе S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -ионов в водных растворах .....  | 140 |
| 4.5.1 Геометрическое и электронное строение, электронные спектры<br>поглощения соединений: S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>•-</sup> и SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> ..... | 141 |
| 4.5.2 Геометрическое и электронное строение, электронные спектры<br>поглощения ион-радикалов S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>•-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>•-</sup> и •S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>3-</sup> .....                | 147 |
| 4.6 Механизм образования тиоперренат-ионов и Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> при УФ-облучении<br>водных растворов, содержащих NaReO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 152 |
| 4.7 Выводы по главе 4 .....  | 154 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....   | 157 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 159 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В системе рений-сера известно два устойчивых сульфида рения – дисульфид рения ( $\text{ReS}_2$ ) и гептасульфид рения ( $\text{Re}_2\text{S}_7$ ). В промышленности  $\text{ReS}_2$  и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  используют в качестве катализаторов в процессах органического синтеза, где  $\text{Re}_2\text{S}_7$  проявляет большую каталитическую активность, чем  $\text{ReS}_2$ .

Другой областью применения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  является медицина, где наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , меченные гамма-излучающими радионуклидами ( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{186}\text{Re}$ ), успешно применяются для выявления сторожевых лимфатических узлов и торможения прогрессирования костного метастазирования.

Известные способы синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  осуществляются в сильноокислой среде при добавлении к водорастворимому перренату сульфидирующего реагента – сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) или тиацетамида ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ). При этом образуется значительное количество элементарной серы, от которой необходимо его очищать. Это требует проведения дополнительных стадий, что снижает выход  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Кроме этого, при химическом синтезе получаются полидисперсные системы, состоящие из частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с диаметром от нанометров до микрометров, в то время как оптимальными для выявления сторожевых лимфатических узлов был признан коллоид с размерами частиц от 50 до 80 нм.

В связи с этим актуально создание нового способа синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . В данной работе впервые предложено для синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  использовать фотохимический метод, достоинствами которого является высокая селективность и воспроизводимость, легкость регулирования скорости реакции и чистота получаемого продукта.

В качестве сульфидирующего реагента был выбран  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при УФ-облучении водных растворов которого в присутствии ионов металлов образуются сульфиды. Кроме этого, он не токсичен и является приемлемым для использования в медицине. В качестве исходного соединения рения был выбран хорошо растворимый перренат натрия ( $\text{NaReO}_4$ ).

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217 «Разработка физико-химических основ фотохимического способа получения коллоидного гептасульфида рения, пригодного для радиоизотопной диагностики».

### **Степень разработанности темы исследования.**

Большой вклад по синтезу и использованию  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в качестве катализатора в промышленности внесли Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Белоусов В.М., Broadbent H.S., Whittle C.W. и другие.

Исследованием взаимодействия  $\text{NaReO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в кислотной среде с целью получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , пригодного для медицинского применения, занимались Кодина Г.Е., Богородская М.А., Малышева А.О., Севастьянова А.С., Антипкин Н.Р., Мануйлов Б.М., Ермаков А.В., Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B. и другие.

Синтез и осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с использованием  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  изучали Noddack I., Noddack W., Druce J.G.F., Geilmann W., Bode H., Weibke F., Briscoe H.V.A., Taimni I.K., Traore K., Brene J., Бреусов О.Н., Лаврентьева В.Г., Шипачев В.А., Водопьянов А.Г., Герман К.Э. и другие.

Осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  тиоацетамидным способом изучал Юденич Д.М.

К моменту начала работы над диссертацией в литературе отсутствовала какая-либо информация по исследованию фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Целью работы** является исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих перренат и тиосульфат натрия, для разработки фотохимического способа синтеза наночастиц гептасульфида рения.

### **Основные задачи исследования:**

1. Идентифицировать продукты фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
2. Установить физико-химические закономерности фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
3. Исследовать качественный и количественный состав твердофазных продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
4. Определить механизм образования продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в том, что в ней впервые:

1. Установлено, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , образуются тиоперренат-ионы ( $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ,  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$ ) и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

2. Показано, что наиболее эффективно накопление продуктов фотоиндуцированных превращений происходит при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , эксимерной лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 222$  нм) в интервале pH от 6,8 до 7,1, реакция при этом протекает по нулевому порядку с квантовым выходом по рению равным,  $0,009 \pm 0,002$ .

3. С использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза изучены фотоиндуцированные превращения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах и показано, что их фотохимия зависит от наличия растворенного кислорода. В его присутствии образуется ранее неизвестный анион-радикал  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$ , возможность существования которого доказана квантово-химическими расчетами.

4. Предложен механизм фотоиндуцированных превращений в воздушно-насыщенных водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который является многостадийным и начинается с фотораспада  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, приводящего к образованию полиотионат-ионов, которые, фотодеградируя под действием УФ-излучения, генерируют  $\text{H}_2\text{S}$ . При его взаимодействии с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами происходит замещение атомов кислорода на атомы серы (со степенью замещения от 1 до 4) и накопление в растворе тиоперренат-ионов. Фотораспад высокозамещенного тетратиоперренат-иона приводит к синтезу наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

**Теоретическая значимость.** Проведенные исследования вносят вклад в развитие методов синтеза тиоперренатов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , а также способствуют более полному пониманию закономерностей фотохимического синтеза других сульфидов редких металлов в водных растворах в присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

**Практическая значимость** заключается в том, что результаты исследования фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , являются основой для разработки фотохимического способа синтеза наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , который имеет практическое применение в катализе и в медицине.

**Методология и методы исследования.** В основу диссертационного исследования положена гипотеза о том, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , образуются серосодержащие соединения рения. Методология исследования включает в себя исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах  $\text{NaReO}_4$  и/или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а также оценку стабильности нанокolloидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , установление его состава и свойств.

Для идентификации продуктов и установления закономерностей фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , были использованы квантово-химические расчеты и физико-химические методы исследований: наносекундный лазерный импульсный фотолиз; РФЭС, ИК-, КР- и рентгенфлуоресцентная спектроскопия; масс-спектральный, спектрофотометрический, атомно-эмиссионный и рентгенофазовый анализы; ВЭЖХ, растровая и электронная микроскопия, а также лазерная дифракция и ЭПР.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Идентификация продуктов фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и/или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , с использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза, физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов.

2. Закономерности фотоиндуцированных превращений в растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (влияние соотношения и концентрации реагентов, pH-растворов, длины волны возбуждения), приводящие к максимальному выходу тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

3. Механизм фотоиндуцированных превращений в растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , установленный на основании идентификации конечных продуктов и короткоживущих интермедиатов методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач исследования, проведении лабораторных экспериментов, анализе результатов и выявлении закономерностей, подготовке статей и тезисов докладов к публикации.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов и выводов обусловлена многосторонним подходом к проведенным исследованиям с использованием современного научного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, непротиворечивостью уже имеющимся экспериментальным данным, а также согласием с квантово-химическими расчетами.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: VI международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение», г. Томск, 2020 г.; X Школе-конференции молодых атомщиков Сибири,

г. Томск, 2020 г.; Всероссийской научно-методической конференции «Современные технологии, экономика и образование», г. Томск, 2020 г.; XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2021 г.; VI Международной научной конференции по химии и химической технологии, г. Иваново, 2021 г.; VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: Достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 2021 г.; XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2022 г.; XI Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине», г. Томск, 2022 г.; XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков, г. Нижний Новгород, 2023 г.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных публикациях, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 3 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science, 11 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 185 страницах печатного текста, содержит 89 рисунков, 9 таблиц, 304 источника литературы и состоит из введения, 4 глав и заключения.

#### **Благодарности.**

Автор работы выражает глубокую признательность научному руководителю, к.х.н. Н.Б. Егорову, за проявленное терпение и поддержку на всех этапах выполнения работы. Особые слова благодарности хочется выразить д.х.н. И.И. Жерину, за мудрое наставничество и бесценный переданный опыт. Автор искренне признательна д.ф.-м.н. Е.М. Глебову за помощь в изучении метода наносекундного лазерного импульсного фотолиза, толковые советы и за всесторонне оказанную поддержку в подготовке данной работы. Благодарственных слов заслуживают и соавторы совместно опубликованных статей, в частности: д.х.н. В.Ф. Плюснин, к.х.н. И.П. Поздняков, к.ф.-м.н. Р.Г. Федунов, О.С. Толкачев, Д.В. Гусева, А.А. Дмитриева, А.В. Куликова за совместную увлекательную работу по ряду тем, часть которых вошла в данную диссертацию. Автор благодарит д.х.н. Н.М. Бажина, а также других сотрудников лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, работающих совместно с автором в разные периоды времени, не только за внимание, оказанное моей

научной работе, но и за необыкновенно дружественную коллективную атмосферу, поддержку и совместные дискуссии. Наконец, отдельной строкой нельзя не отметить содействие сотрудников ТПУ, без усилий и помощи которых данная работа оказалась бы завершена существенно позже.

Исследования с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» ТПУ. Автор благодарит Н.Ю. Золотухину за помощь в подготовке и проведении анализа.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ЕГО АНАЛИЗ

### 1.1 Синтез и применение $\text{Re}_2\text{S}_7$

Гептасульфид рения ( $\text{Re}_2\text{S}_7$ ) не может быть получен взаимодействием элементарной серы с рением [1] при нагревании, в отличие от дисульфида рения ( $\text{ReS}_2$ ). Поэтому даже высказывались предположения, что в системе рений-сера имеется только один сульфид –  $\text{ReS}_2$  [1, 2]. Однако многочисленные эксперименты по взаимодействию сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), сульфидов щелочных металлов или аммония, а также тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) или тиоацетамида ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) с кислыми водными растворами, содержащими  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, показывали, что из раствора выделяется более насыщенный по сере сульфид рения, чем  $\text{ReS}_2$  [3-7].

Процесс синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  как правило, проводят в солянокислых и сернокислых растворах и из-за химического разложения сульфидирующих реагентов происходит образование элементарной серы, которая совместно осаждается с  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , загрязняя его [8]. Вследствие этого синтезировать чистый  $\text{Re}_2\text{S}_7$  довольно сложно, так как содержание серы, обычно, не соответствует стехиометрическому количеству (37,6 %) и может колебаться в зависимости от условий синтеза от 25 до 60 %. По этой причине считали, что выделенные осадки представляют собой твердые растворы серы или  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в  $\text{ReS}_2$  и приписывали им различный формульный состав:  $\text{ReS}_4$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{S}$  [2, 9].

Идентификация образующихся осадков  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в реакциях сульфидирования осложнялась еще и тем, что после удаления элементарной серы в органических растворителях они были рентгеноаморфны [2, 10]. Вопрос о существовании  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , как химического соединения определенного состава, был в основном решен, когда впервые была получена его рентгенограмма [1, 11].

Осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  из водных растворов используется в аналитической химии рения для его отделения от примесей, выделения из растворов и для гравиметрического определения, а также в гидрометаллургической переработке различного ренийсодержащего сырья [8, 12-16].

Сероводородное осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  было, по всей видимости, одним из первых способов выделения рения из водных растворов. Оно было использовано как в методике открытия двимарганца [17], так и в определении атомного веса рения [18, 19].

Для выделения дивимарганца из колумбита предварительно измельченный минерал сначала сплавляли с NaOH и  $\text{NaNO}_3$ . Полученный расплав выщелачивали водой и отделяли растворенную часть от нерастворенной, используя процесс фильтрации. В остатке оставалась большая часть Fe, Nb и Ta. Для удаления из фильтрата тяжелых металлов его неоднократно обрабатывали  $\text{H}_2\text{S}$  последовательно в щелочной и кислой среде до тех пор, пока не переставали выделяться труднорастворимые сульфиды. Осажденные сульфиды снова растворяли и из полученных растворов после их упаривания до небольшого объема рений осаждали с использованием  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Объединенные осадки восстанавливали и в конечном продукте с использованием рентгеноспектрального метода был обнаружен рений [15, 17, 20].

Предварительные данные по определению атомной массы рения, представленные В. и И. Ноддаками в немецкую комиссию по атомному весу, не были ею первоначально приняты из-за отсутствия подробного описания использованных для анализа методик [18]. После представления ими подробной информации комиссия приняла атомный вес рения равным  $188,71 \pm 0,15$  [19].

Для определения атомной массы рения использовали соотношение Re:S, которое определяли из  $\text{ReS}_2$ . Для получения  $\text{ReS}_2$  оксид  $\text{Re}_2\text{O}_7$  перегоняли в кварцевый приемник, растворяли его в воде и через нагретый 353 К раствор пропускали  $\text{H}_2\text{S}$ . Образующийся черный осадок, который как они считали, принадлежит трисульфиду рения ( $\text{ReS}_3$ ), прокаливали в токе  $\text{CO}_2$  при 1073 К. При этом в кварцевом приемнике происходило образование  $\text{ReS}_2$ , который взвешивали. После этого  $\text{ReS}_2$  восстанавливали до металлического рения в токе  $\text{H}_2$  при 1273 К и снова взвешивали, таким образом, определяя атомное соотношение между рением и серой.

Высший оксид рения  $\text{Re}_2\text{O}_7$  реагирует с водой с образованием рениевой кислоты ( $\text{HReO}_4$ ), которая является сильной кислотой [15]. Из этого следует, что в экспериментах В. и И. Ноддаков реагирование  $\text{HReO}_4$  с  $\text{H}_2\text{S}$  сопровождалось образованием  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , а не  $\text{ReS}_3$ . В связи с этим прекурсором для получения  $\text{ReS}_2$ , использованного для определения атомного соотношения между рением и серой, был  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Синтез  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через кислые растворы  $\text{HReO}_4$  подробно изучен в работе [21]. Действие  $\text{H}_2\text{S}$  на  $\text{HReO}_4$  зависит от ее концентрации. Если  $\text{H}_2\text{S}$  пропускать через разбавленный раствор  $\text{HReO}_4$  или ее солей, то сначала образуются окрашенные растворы из-за появления тиоперренат-ионов с общей формулой

$\text{ReO}_{(4-x)}\text{S}_x^-$ , где  $x$  от 1 до 4. Из концентрированных растворов, особенно сильно подкисленных  $\text{HCl}$ , осаждается  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Наилучшие результаты по осаждению  $\text{Re}_2\text{S}_7$  достигаются при содержании в растворе  $\text{HReO}_4$  около 10 %  $\text{HCl}$  [15]. Взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами в солянокислой среде может быть представлено общим уравнением:



Полное осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  происходит из нагретых 4 М солянокислых растворов при пропускании через раствор  $\text{H}_2\text{S}$  в течение от 1 до 2 ч. Образующийся осадок хорошо фильтруется, а фильтрат бесцветен. При большем или меньшем содержании  $\text{HCl}$  наблюдается неполное выделение рения из раствора. Кроме этого, образующийся осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$  плохо фильтруется, а фильтраты окрашиваются от розового до бурого цвета [8, 21].

Влажный  $\text{Re}_2\text{S}_7$  окисляется кислородом воздуха, поэтому его синтез рекомендуют проводить в атмосфере азота, а 4 М раствор  $\text{HCl}$ , содержащий  $\text{KReO}_4$ , предварительно кипятят для удаления следов кислорода. Через охлажденный раствор пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  в течение от 1 до 3 ч. Осадок промывают сначала 5 %  $\text{HCl}$ , насыщенной  $\text{H}_2\text{S}$ , затем спиртом и эфиром. Препарат сушат в токе азота, а затем в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Через день продукт обрабатывают горячими сероуглеродом и толуолом для удаления элементарной серы и сушат в вакууме при температуре не выше 100 °С [10].

Из щелочных растворов  $\text{H}_2\text{S}$  осаждает  $\text{Re}_2\text{S}_7$  медленно. Если осаждение ведут из растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  с его концентрацией от 15 до 28 %, то осадок формируется в течение от 48 до 72 ч. При этом раствор окрашивается в фиолетовый цвет, интенсивность которого уменьшается по мере осаждения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Цвет рениевых растворов, в которых щелочность поддерживается с использованием  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ , при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  приобретает темно-коричневый цвет, а осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$  выпадал через несколько часов, но был трудно фильтруем [22].

Количественно рений в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  можно выделить из нагретых до кипения растворов под давлением [8, 23, 24]. Раствор, содержащий  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, предварительно подкисляют  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и насыщают его  $\text{H}_2\text{S}$ . Емкость плотно закрывают крышкой и кипятят на водяной бане в течение 30 мин. По данной методике возможно выделение из растворов очень малых количеств рения (до 0,001 мг).

Помимо  $\text{H}_2\text{S}$  для синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  можно использовать сульфиды щелочных металлов или аммония. Если добавлять  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  к аммиачному раствору, содержащему

$\text{ReO}_4^-$ -ионы, то раствор окрашивается вследствие образования тиоперренат-ионов [8]. Осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$  из такого раствора можно получить только через длительное время или подкислив раствор. Это указывает на тождественность процессов, происходящих в аммиачных растворах перренатов при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  или добавлении  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Чистый хорошо фильтрующийся осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$  образуется, если к 6 М раствору  $\text{HCl}$ , содержащему  $\text{ReO}_4^-$ -ионы и 20-25 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , прибавить в избытке  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Для полноты осаждения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  раствор дополнительно нагревают до кипения [25, 26].

Осаждение рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  из растворов, содержащих  $\text{Al}$  или  $\text{U}$ , при добавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  рассмотрено в работе [27]. Показано, что помимо рения 2 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  из раствора, содержащего  $\text{Al}$  или  $\text{U}$ , эффективно можно удалять  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Pt}$  в виде их сульфидов.

Исследование растворимости  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в водных растворах сульфидов и полисульфидов показало, что он значительно растворяется в растворах  $\text{Na}_2\text{S}$ . Растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_4$  растворяют  $\text{Re}_2\text{S}_7$  хуже. Это необходимо учитывать при количественном определении рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , если его синтезируют с использованием  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , а также следует иметь в виду при отделении рения от молибдена [6, 15].

Для концентрирования рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  можно применять  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ . При нагревании до кипячения в течение от 10 до 15 мин подкисленного до концентрации 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствора  $\text{KReO}_4$  в присутствии 20-30 % избытка  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , выделяется черный легко фильтрующийся осадок, близкий по составу к  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Главным преимуществом тиоацетамидного способа получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  является отсутствие всех препаративных неудобств сероводородного способа [7, 8].

Количественное осаждение рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в кислой среде возможно с использованием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Если осаждение проводят в сернокислой среде, то концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо поддерживать в пределах от 2 М до 7 М, если в солянокислой, то концентрацию  $\text{HCl}$  необходимо поддерживать от 1 М до 4 М. В азотнокислой среде или в присутствии  $\text{NO}_3^-$ -ионов количественное осаждение рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  невозможно из-за его частичного окисления до  $\text{ReO}_4^-$ -ионов [5, 15]. При тиосульфатном способе получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отмечается, что в растворе наряду с образованием  $\text{Re}_2\text{S}_7$  наблюдается появление элементарной серы [1].

Условия синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  тиосульфатным способом в солянокислой среде уточнены в работе [28] и указывается, что тиосульфатный синтез представляется более предпочтительным, так как позволяет избежать применения  $\text{H}_2\text{S}$ , дает лучший выход и приводит к получению более чистого продукта по реакции:

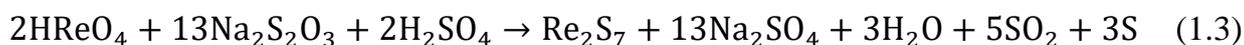


Данная методика позволяет получать  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , удовлетворяющий требованиям РЭ ТУ 873-62 [29] с его выходом 85 % от теоретического.

В технологических схемах гидрометаллургической переработки ренийсодержащего сырья также используется способность рения осаждаться в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Для этого в качестве сульфидирующих реагентов используют  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [30-33].

Сульфидирование ренийсодержащего раствора твердым кристаллогидратом  $\text{Na}_2\text{S}$  или раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии сернокислого гидроксилamina  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  с максимальным выходом по  $\text{Re}_2\text{S}_7$  происходит в кислых растворах [30, 31]. При этом происходит осаждение металлов, образующих легкорастворимые в  $\text{HCl}$  сульфиды –  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$  и другие. Поэтому после отмывки сульфидного концентрата водой его обрабатывают 1 М раствором  $\text{HCl}$  при соотношении Т:Ж=1:3, удаляя тем самым растворимые сульфиды металлов. Нерастворимый в этих условиях  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отфильтровывают, промывают и растворяют в аммиачном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  с получением концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , который высаливают и далее перекристаллизовывают с использованием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выход по рению относительно его исходного содержания в растворе составляет не менее 99,6 %.

Изучение процесса осаждения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с использованием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  представлено в работе [32]. Установлено, что взаимодействие  $\text{HReO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с максимальным извлечением рения в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (91,97 %) протекает в 10 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при молярном соотношении  $\text{HReO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2:13$ . При этом в осадке  $\text{Re}_2\text{S}_7$  присутствует элементарная сера в количестве 21,12 %. Реакция взаимодействия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами в сернокислой среде может быть представлена общим уравнением (1.3):



*Практическое использование  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .* Синтезированный различными способами  $\text{Re}_2\text{S}_7$  нашел применение в гетерогенном катализе в качестве катализатора

гидрирования органических соединений и в медицине в качестве носителя, меченного  $^{99m}\text{Tc}$ , для сцинтиграфического выявления «сторожевых» лимфатических узлов. Кроме этого, рассматривается применение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в качестве модификатора трения, добавляемого в смазочные масла автомобильного транспорта.

В результате проводимого в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук систематического изучения каталитических свойств различных сульфидов было обнаружено, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  является эффективным катализатором, который в условиях повышенных температур и давления водорода позволяет осуществить восстановление пиридинового цикла, не затрагивая бензольных колец [34]. О высокой эффективности и специфичности  $\text{Re}_2\text{S}_7$  свидетельствует получение ряда конечных веществ с выходами, близкими к теоретическим [35]. Так,  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в отличие от сульфидов Pt и Pd, восстанавливает пиридиновое кольцо в пиридинах, пиколинах и лутидинах [36]. В присутствии  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ -алифатических спиртов наряду с гидрированием протекает реакция N-алкилирования образующихся продуктов гидрирования. Выход продуктов гидрирования и N-алкилирования составляет от 98 до 100 % [37].

В молекулах многих алкалоидов (наркотин, эметин, сальсолин, тилофорин и др.) содержится полностью или частично гидрированный пиридиновый цикл. Были найдены условия для восстановления более сложных конденсированных ароматических соединений, таких как бензо- и дибензоиндолизин, бромзамещенные алкилиндолизины, индолдизохинолины, инденохинолины и др. Получены соответствующие продукты гидрирования фрагментов, содержащих азот, которые в ряде случаев обладают физиологической активностью [38]. Это направление получения гетероциклических соединений с использованием  $\text{Re}_2\text{S}_7$  может представить интерес для развития так называемой малой химии [39].

Обнаруженная специфическая способность  $\text{Re}_2\text{S}_7$  восстанавливать пиридиновый цикл без затрагивания бензольного кольца была распространена на восстановление более сложных N-содержащих гетероциклических соединений [40].

Как отмечают авторы [41] решающим фактором для проведения всех исследованных реакций, в которых  $\text{Re}_2\text{S}_7$  участвует в качестве катализатора, является способ его синтеза.

При изучении реакции гидрирования пиридина найдена корреляция каталитической активности образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  от способа синтеза с использованием различных исходных соединения рения и отношения в них серы и рения. Максимальной активностью в реакции гидрирования пиридина в пиперидин обладал образец  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , в котором это отношение между рением и серой был ближе всего к 3,5. Наиболее эффективный образец  $\text{Re}_2\text{S}_7$  получают осаждением его из солянокислого раствора  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  с использованием  $\text{H}_2\text{S}$ . При этом выход  $\text{Re}_2\text{S}_7$  составляет  $\sim 100\%$ . Условия синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  сероводородным способом, его физико-химические и каталитические свойства представлены в монографии [9].

Причина селективности и эффективности каталитической активности  $\text{Re}_2\text{S}_7$  до сих пор не ясна [42]. Исследования его физико-химических свойств показали, что на поверхности катализатора имеются кислотные центры, которые способны участвовать в процессах восстановления пиридинсодержащих молекул. Однако до сих пор не понятно, почему не все органические вещества основной природы охотно присоединяют водород в реакциях с участием  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

$\text{Re}_2\text{S}_7$  также обладает высокой устойчивостью к «отравлению». Так  $\text{Re}_2\text{S}_7$  - единственный пока катализатор, на котором можно получать меркаптаны в реакциях жирных кислот с водородом и серой (или  $\text{H}_2\text{S}$ ) [42, 43].

В сравнении с каталитической активностью сульфидов неблагородных металлов (Fe, Co, Ni, Mo, W) большей каталитической активностью и реакционной стабильностью обладает  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [43].

Исследование восстановления нитробензола при каталитическом гидрировании в растворах тиомочевинных комплексов рения и на массивных сульфидах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{ReS}_2$  показало, что каталитическая активность  $\text{Re}_2\text{S}_7$  на порядок выше, чем у  $\text{ReS}_2$  [44]. Подобная зависимость наблюдается также при восстановлении стирола, циклогексена, малеиновой кислоты, *p*-нитробромбензола и дифенилсульфида [34].

Влияние условий тиосульфатного способа синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  на его каталитическую способность было исследовано в работе [45]. В результате было показано, что способ приготовления катализатора существенно влияет на его активность в реакции гидрирования нитрогруппы. Авторы это связывают с тем, что условия приготовления  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (кислотность раствора при синтезе, время обработки толуолом для удаления элементарной серы и наличие адсорбированных ионов) влияют на химический состав

поверхности катализатора. В данной работе также указывается на возможность получения тиосульфатным способом растворимого в диметилформамиде  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , обладающего высокой селективностью в реакциях гидрирования нитробензола и м-нитробензойной кислоты.

Помимо органических соединений  $\text{Re}_2\text{S}_7$  катализирует взаимодействие водорода с неорганическими газами при низких температурах. Так, в работе [46] показано получение  $\text{H}_2\text{S}$  из  $\text{SO}_2$  в присутствии водорода при температуре меньше 373 К и давлении от 10 до 30 атм. Помимо образования  $\text{H}_2\text{S}$  было обнаружено небольшое количество серы. Гидрирование монооксида азота  $\text{NO}$  в присутствии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  зависит от температуры. При 373 К происходит синтез закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$ , а при 473 К получается смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$  с преимущественным содержанием последнего.

Таким образом, приведенные примеры каталитической активности  $\text{Re}_2\text{S}_7$  указывают, что он является селективным катализатором гидрирования, однако его каталитическая активность находится в высокой степени зависимости от способа и условий его синтеза.

Аналогом рения является технеций, поэтому кинетика адсорбции последнего из раствора на  $\text{Re}_2\text{S}_7$  была исследована при различных температурах [47]. Кроме технеция на образующемся в растворе  $\text{Re}_2\text{S}_7$  способен адсорбироваться таллий [48].

После того как в 1961 году пертехнетат-ион изомера технеция ( $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ -ион) впервые был применен в медицинских целях для диагностирования заболевания щитовидной железы начался поиск вариантов адресной доставки  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  до больных клеток [49].

В настоящее время препараты  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  изготавливаются в различных формах, специфических для определенных органов, групп органов или систем [50]. Одной из форм радиофармацевтических препаратов, которые используются в онкологии для выявления «сторожевых» лимфатических узлов, являются нанокolloиды, меченые  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  [51].

Нанокolloиды, являющиеся носителями  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , должны представлять собой устойчивые гидрозолы и иметь оптимальный размер [52]. В качестве носителей  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  могут использоваться  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [53],  $\text{SnF}_2$  [54],  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [55], коллоидная сера [56], альбумин [57]. Кроме выше указанных примеров в качестве носителя  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  используется и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [58-60].

Наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  входят в состав используемых в настоящее время препаратов – Nanocis (Франция) и Нанотех,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (Россия) [61-64]. Благодаря способности аккумулироваться на уровне первых групп лимфатических узлов, меченые  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  используются для визуализации лимфатической системы и выявления «сторожевых» лимфатических узлов методами лимфографии (радионуклидная диагностика лимфатической системы) [65].

Согласно инструкции по применению лекарственного препарата Нанотех,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  при внутривенном введении частицы нанокolloида, имеющие размер, приблизительно равный размеру молекулы человеческого альбумина, проникают через поры лимфатических капилляров в лимфатические сосуды. Затем с током лимфы они поступают в лимфатические узлы, где подвергаются фагоцитозу клетками ретикулоэндотелиальной системы и частично аккумулируются. Процесс фагоцитоза происходит на уровне каждого лимфатического узла, однако, наибольшее количество нанокolloида задерживается на уровне первых групп лимфатических узлов по току лимфы.

Необходимость передвижения нанокolloида  $\text{Re}_2\text{S}_7-^{99\text{m}}\text{Tc}$  через поры приводит к тому, что стабильность нанокolloида и размер его составляющих наночастиц становятся критическими параметрами, которые определяют эффективность его действия.

В качестве стабилизаторов нанокolloида  $\text{Re}_2\text{S}_7-^{99\text{m}}\text{Tc}$  используют желатину [66], поливинилпирролидон [67], декстран [68], что позволяет получать препарат, устойчивый при хранении.

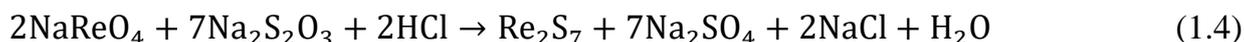
Согласно рекомендациям об обнаружении сторожевых лимфатических узлов у пациентов с раком молочной железы размер наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  должен составлять от 50 до 200 нм и он определяет время предоперационной сцинтиграфии и интраоперационного обнаружения «сторожевых» лимфатических узлов [69].

В связи с этим синтез нанокolloида  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , обладающего длительным хранением и необходимой дисперсностью имеет важное медицинское значение.

Из известных способов синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которые рассмотрены выше, только взаимодействие  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами в кислой среде является подходящим, так как позволяет избежать применения токсичных для человека и животных соединений –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ . В то же время растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и водорастворимые продукты его

разложения ( $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы и  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионы) являются приемлемыми для применения в медицине [70-72].

Недостатками тиосульфатного синтеза нанокolloида  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по уравнению (1.4) является образование элементарной серы, которая снижает устойчивость гидрозоля и делает его полидисперсным, а также превращает процесс синтеза в многостадийный и сопровождается потерями  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .



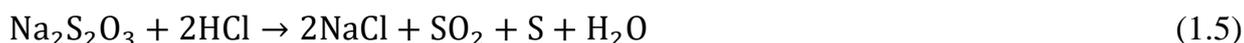
В связи с этим много исследований посвящено поиску условий синтеза наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , который обеспечивает возможность приготовления радиофармпрепарата, приемлемого для лимфографии [73].

Авторы работ [74-80] исследовали влияние параметров тиосульфатного синтеза (кислотности, температуры, времени, количества стабилизатора, соотношения реагентов) на выход наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

В результате было показано, что образование элементарной серы в тиосульфатном способе синтеза наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  принципиально неустранимо [75]. В процессе синтеза рений распределяется по следующим фазам: 1) дисперсная фаза – наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ; 2) первичный осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ; 3) остаточные  $\text{ReO}_4^-$ -ионы и другие водорастворимые формы рения, остающиеся в дисперсионной среде [78].

При концентрации  $\text{HCl}$  в диапазоне от 0,45 до 0,65 М были подобраны условия, при которых сера не образовывала отдельной фазы и не влияла на свойства золя [75]. В качестве стабилизатора частиц использовали желатин (типа В) с концентрацией 1,2 % масс. Оптимальное соотношение  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$  составило от 5 до 6. При этом выход наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  составил 40 % [75, 76].

В работах [77, 78] были определены величины энергий активации для реакции (1.3) и побочной реакции разложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в солянокислой среде:



Энергия активации реакции образования  $\text{Re}_2\text{S}_7$  составила  $110 \pm 10$  кДж/моль и  $40 \pm 2$  кДж/моль для реакции разложения  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Это позволило показать, что при комнатной температуре в реакции (1.5) относительно быстро расходуется  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и на долю медленной реакции (1.4) его практически не остаётся. При увеличении температуры от 293 К до 373 К скорость реакции (1.4) возрастает в 16000 раз, а скорость побочной реакции (1.5) – только в 40 раз. Поэтому авторы сделали вывод о том, что

синтез наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  необходимо проводить при максимально возможной температуре, чтобы повысить его выход и уменьшить протекание побочной реакции разложения  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Синтез наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при 373 К в основном завершился за 2 мин, более длительное нагревание в кислой среде провоцировало коагуляцию дисперсной фазы. Для остановки реакции раствор нейтрализовали водным аммиаком до pH 4-5 и охлаждали на ледяной бане. Гидродинамический диаметр наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  составляет от 35 до 75 нм. В гидрозоле не обнаружено частиц с размером более 90 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  имеют неправильную форму [76].

После синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  для очистки от HCl и непрореагировавших ионов, а также продуктов их разложения, золь очищали с использованием ионообменных смол (NRW-600 в  $\text{OH}^-$ -форме и NRW-100 в  $\text{H}^+$ -форме). В результате получался золь  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , который был устойчив в широком диапазоне pH при длительном нагревании, при добавлении больших количеств электролитов [79].

В работе [80] с использованием изотопной метки рений-188 было радиометрически оценено содержание рения на каждой стадии процесса синтеза наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по реакции (1.4) в оптимальных условиях. Анализ полученных данных, показывает, что от 50 до 55 %  $\text{NaReO}_4$  превращается в  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Около 10 %  $\text{NaReO}_4$  не успевает вступить в реакцию, а около 30-40 % рения являются промежуточными продуктами реакции, которыми являются тиоперенат-ионы.

В работе [81] предложен способ получения нанокolloидного раствора  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , включающий стадии: взаимодействие  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в водном растворе желатина в кислой среде при нагревании до 343-353 К; нейтрализация pH до значения 7,0; диализ против физиологического раствора; обессоливание и концентрирование ультрафильтрацией. Полученный коллоидный раствор содержит 85 % частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с оптимальным размером от 80 до 100 нм и может быть использован в качестве диагностического средства для лимфосцинтиграфии «сторожевых» лимфатических узлов при онкологических и других заболеваниях.

Таким образом, наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученные при тиосульфатном синтезе и меченные  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , обладают функциональной пригодностью как диагностический препарат для скинтиграфической визуализации лимфатических узлов.

Наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  можно использовать не только как носитель  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , но и как носитель радиоизотопов рения -  $^{186}\text{Re}$  и  $^{188}\text{Re}$  [82-85]. После синтеза их можно применять как терапевтический аналог в паре с диагностическими на основе  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . При этом  $^{186}\text{Re}$  и  $^{188}\text{Re}$  могут рассматриваться как тераностические, поскольку наличие мягкой гамма-линии позволяет визуализировать распределение радионуклида в организме методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии [86].

В работах [87, 88] представлены результаты тестирования наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в качестве добавок к смазочным материалам, понижающих трение и износ. Наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  получали в два этапа.

На первом этапе синтезировали тетраалкиаммонийные соли тиоперрената –  $(\text{R}_4\text{N})\text{ReS}_4$ , в котором  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Синтез осуществляли в водном растворе с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $(\text{R}_4\text{N})\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ . На втором этапе  $(\text{R}_4\text{N})\text{ReS}_4$  подвергали термосольволизу, т.е. нагреванию в среде диметилформаида. Для обеспечения растворимости наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в углеводородных средах и предотвращения их агломерации в ходе термосольволиза в реакционную смесь вводили алкенилсукцинимид.

Синтез проводили при температуре от 428 до 438 К в течение от 2 до 5 ч. В результате проходила реакция разложения прекурсора:



После завершения реакции диметилформаид полностью удаляли в вакууме, а остаток обрабатывали изооктаном в течение 1 ч после чего полученные частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отфильтровывали. Выход частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в расчете на исходный  $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4$  составил около 60-80 %.

Благодаря введению в ходе синтеза модификатора (алкенилсукцинимид) частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были хорошо растворимы в неполярных органических средах, включая минеральные масла, и сохраняли стабильность в течение длительного времени. Элементный состав частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , проведенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, показал, что атомное отношение серы к рению составляет от 4,5 до 4,8 в зависимости от природы алкильного радикала в аммонийной группе.

С использованием метода динамического рассеяния света получены данные о распределении по размерам для частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных из прекурсоров, включающих тетрабутильные и метилтрикаприльные группы. В случае частиц,

синтезированных из тетрабутильного прекурсора, наблюдается бимодальное распределение по размерам: более мелкие частицы имеют диаметр 8 нм, более крупные частицы – 86 нм. Частицы, образованные из метилтрикаприльного прекурсора, характеризуются унимодальным распределением по размерам, который равен 96 нм.

Исследования антифрикционной активности наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  показало, что они не обладают антифрикционным действием и с ростом температуры коэффициент трения увеличивается меньше, чем для чистого вазелинового масла [87].

Изучение противоизносной активности наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  проводили в среде минерального масла (вазелиновое) и синтетических масел (ПАОМ-4, ди-2-этилгексилсебацат) при изменении концентрации наночастиц в пределах 0,1-2,0 мас. %. Полученные результаты показали, что во всех случаях введение в масло наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  оказывает заметное противоизносное действие, причем частицы, образованные из прекурсора с метилтрикаприльными группами, являются более активными, особенно в области низких концентраций. Противоизносная активность наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  оказалась явно выше для вазелинового масла во всем изученном интервале их концентрации по сравнению с синтетическими маслами. Как считают авторы [88], это связано с тем, что сродство модифицированных наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  к углеводородной среде больше, чем к более полярным синтетическим маслам.

*Выводы по разделу.* Из кислого водного раствора, содержащего  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, можно осадить  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с использованием  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ . Сероводородный, сульфидный и тиосульфатный способы осаждения используют чаще всего в гидрометаллургии рения, а сульфидный и тиоацетамидный способы – в его аналитической химии.

Существенное значение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  имеет как катализатор гидрирования и как носитель  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{186}\text{Re}$  и  $^{188}\text{Re}$ . И в том и другом случае свойства  $\text{Re}_2\text{S}_7$  зависят от условий его синтеза, так как параллельно с его образованием в кислом растворе происходит разложение сульфидирующих реагентов с накоплением элементарной серы. Это в дальнейшем приводит к необходимости очистки  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , что усложняет и удлиняет процесс его синтеза.

## 1.2 Структура и свойства $\text{Re}_2\text{S}_7$

Осажденный из раствора  $\text{Re}_2\text{S}_7$  представляет темно-бурое, почти черное вещество, которое имеет рентгеноаморфную структуру [10].

Рентгенограмма  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , синтезированного сероводородным способом, впервые была получена после того, как образец  $\text{Re}_2\text{S}_7$  нагревали при 433-443 К в течение 60 ч [11]. На рентгенограмме были слабые по интенсивности линии и она не подходила для определения параметров соединения, но она была интерпретирована авторами как отличная от рентгенограммы  $\text{ReS}_2$ , что доказало существование  $\text{Re}_2\text{S}_7$  как химического соединения [1].

Данные по параметрам элементарной ячейки  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были изучены и опубликованы в работах [89, 90] в 1959 году. Авторы также синтезировали  $\text{Re}_2\text{S}_7$  сероводородным способом и, изучив его термическое разложение в вакууме и в атмосфере азота, пришли к выводу, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  стабилен до  $\sim 393$  К. После прогрева образца  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в атмосфере азота при этой температуре, необходимого для улучшения качества получаемых линий, была получена рентгенограмма, из которой было определено, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  имеет тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки:  $a = 13,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,53 \text{ \AA}$  [89]. Чуть позже они возобновили изучение структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и уточнили параметры его элементарной ячейки:  $a = 13,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,24 \pm 0,06 \text{ \AA}$  [90], указав также, что элементарная ячейка  $\text{Re}_2\text{S}_7$  содержит 10 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

В международных базах данных, которые используются для идентификации кристаллических материалов, имеются две карточки  $\text{Re}_2\text{S}_7$  – ICDD 00-012-0659 и PDF 00-014-0526. В них указаны сведения, практически не различающиеся между собой по значениям межплоскостных расстояний ( $d$ ) и параметрам элементарной ячейки в  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которые были получены в работе [90]. При этом в карточке ICDD 00-012-0659 отмечено, что указанные значения межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки получены при 298 К, что не соответствует действительности. В работе [90] лишь уточнялись структурные данные  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , а получены они были этими же авторами в работе [89], в которой указывается, что рентгенограмма была получена с отожженного при 393 К  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

О наличии в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  связи  $\text{Re} - \text{Re}$  было предположено в работе [91]. На основании данных рентгеновской дифракции была получена информация о радиальном распределении атомов в аморфном  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Интерпретация экспериментальной кривой

распределения через парные корреляционные функции распределения показала, что в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  длина связи  $\text{Re} - \text{S}$  составляет  $2,38(5) \text{ \AA}$  и не содержит  $\pi$ -вкладов, а длина связи  $\text{Re} - \text{Re}$  находится в диапазоне от  $2,6$  до  $2,9 \text{ \AA}$ . Наличие связи  $\text{Re} - \text{Re}$  приводит к образованию металлокластеров  $\text{Re}_4$ , таких же, как в  $\text{ReS}_2$ , однако из-за избытка в них халькогена они располагаются не поступательно, а в виде микрокристаллитов, примерно слоями, но внутри этих слоев они размещаются хаотично.

Несмотря на применение в катализе изучению структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$  уделялось мало внимания [92]. За последние 30 лет в литературе имеется четыре публикации по исследованию структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [93-96]. Так, в работе [93] авторы пришли к выводу, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  содержит в своем составе, как  $\text{S}^{2-}$ -ионы, так и  $\text{S}_2^{2-}$ -ионы. Однако в работах [94, 95] на основании совокупности данных EXAFS и XANES-анализов было высказано предположение, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  можно описать структурой  $\text{Re}_2^{3.5}(\text{S}_2^{2-})_{3.5}$ , которая исключительно содержит  $\text{S}_2^{2-}$ -ионы. С этим не согласны авторы работы [96], которые после изучения сульфидных соединений рения методами EXAFS и XANES предложили рассматривать соединения  $\text{ReS}_4$  и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  членами континуума структур  $\text{Re}^V(\text{S})_{1.5-1}(\text{S}_2)_{1-1.5}$ , которые отличаются только соотношением  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ . При этом  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , по мнению авторов, представляет собой суперпозицию состояний  $\text{Re}^{IV}(\text{S})_{0.5}(\text{S}_2)_{1.5}$  и  $\text{Re}^V(\text{S})_{1.5}(\text{S}_2)_1$ .

Исходя из того, что способ синтеза и условия его проведения значительно влияют на структуру  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , разница в структурных моделях  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , предложенных в работах [93-96], может быть связана с тем, что образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  для физических исследований были синтезированы различными химическими способами. Так, в работе [93]  $\text{Re}_2\text{S}_7$  был синтезирован сероводородным способом, в работе [94] – тиосульфатным способом, а в работе [96] способ синтеза не указан. Для определения структуры был использован  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , приобретенный у компании Aldrich.

Основываясь на результатах, полученных в работе [8], автор статьи [31] делает вывод, что именно наличие в реакционном растворе восстановителя, способного понизить степень окисления части атомов рения до  $+5$ , способствует его количественному извлечению в форме  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . И это объясняет необходимость добавки реагентов-восстановителей типа  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  или  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  для полноты выделения рения из бедных растворов в промышленном масштабе на стадии предварительного концентрирования рения с получением его черного концентрата [12].

Выводы авторов [96] о конденсированном двухмерном характере полимерных частиц сульфидов рения, сделанные ими по результатам исследования XAS (рентгеновская спектроскопия поглощения), совпадают с результатами работы по исследованию эволюции системы Re – S на наноразмерном уровне с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния [97].

В обзоре [98] систематизированы литературные данные о полимерных полихалькогенидах переходных металлов IV–VII групп. По используемой в обзоре классификации  $\text{Re}_2\text{S}_7$  относится к аморфным полихалькогенидам переходных металлов. Структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и других ему подобных соединений, представленные в обзоре [98], показаны на рис. 1.1.

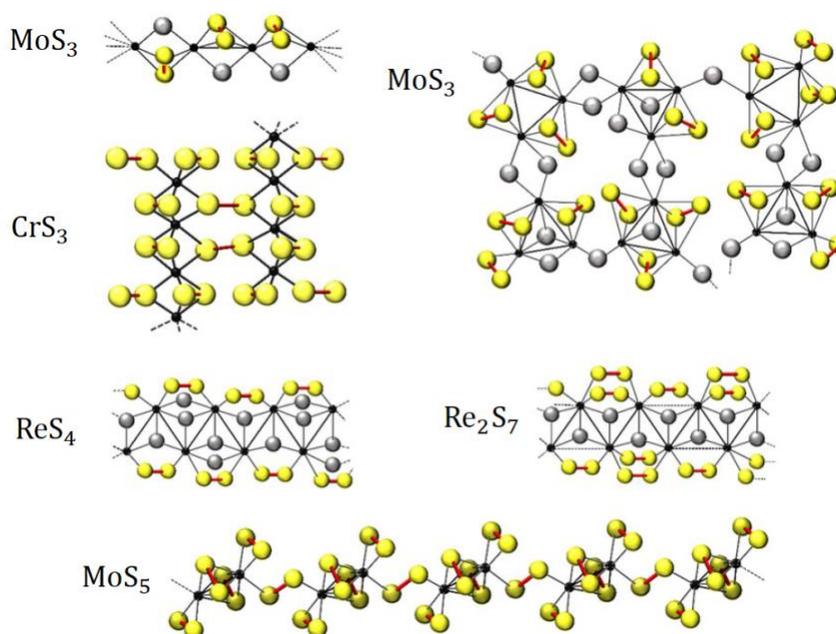


Рисунок 1.1 – Строение аморфных полисульфидов переходных металлов. Черным цветом обозначена атомы переходного металла; светло-серым – атомы серы в степени окисления  $-2$ ; желтым – атомы серы в степени окисления  $-1$ ; красным цветом обозначены связи сера-сера, присутствие которых в соединении позволяет причислить его к классу полихалькогенидов переходных металлов [98].

Как указано в [98], отсутствие у аморфных полисульфидов трансляционной симметрии затрудняет установление их структур. Их строение исследуют современными спектральными методами – EXAFS-спектроскопией (протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), анализом функции радиального распределения (один из видов метода рентгеноструктурного анализа), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), КР-спектроскопией и др.

В литературе отсутствуют сведения о наличии поглощений в КР-спектрах у  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , характерных для связей  $\text{Re} - \text{Re}$  и атомов серы, которые проявляются у  $\text{ReS}_2$  [99]. По всей видимости, на  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , в отличие от  $\text{ReS}_2$ , рассеивание излучения приводит к появлению сигналов слабой интенсивности. Это в какой-то мере является качественным признаком  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и может быть использовано для его идентификации.

Выделенный из раствора  $\text{Re}_2\text{S}_7$  на воздухе неустойчив к кислороду воздуха [1] поэтому в его ИК-спектрах обнаруживаются полосы поглощений, характерные для связей  $\text{Re} - \text{O}$  и  $\text{S} - \text{O}$  [100].

Рентгеноэлектронное исследование  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , приготовленного различными методами, показало изменение величин энергий связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  до и после катализа циклогексена и ряда пиридиновых оснований в условиях повышенных температур и давления водорода [101, 102]. Уменьшение значения  $\text{Re}4f_{7/2}$  составляет  $\sim 1,3$  эВ, что может соответствовать разнице степеней окисления рения, равной одной-двум единицам, и свидетельствует о частичном восстановлении образцов в процессе гидрирования. В поверхностном слое  $\text{Re}_2\text{S}_7$  обнаружены  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы, содержание которых снижается в результате воздействия водорода [9].

Об электрофизических свойствах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  достоверной информации в литературе нет, в отличие от  $\text{ReS}_2$ , который является прямозонным полупроводником [103].

Синтезированный  $\text{Re}_2\text{S}_7$  не растворяется в воде, в  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также в сульфидах щелочных металлов. В присутствии  $\text{HNO}_3$ , в щелочных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  или бромной воде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  растворяется с образованием  $\text{ReO}_4^-$ -ионов. Медленно окисляется также кислородом воздуха [10].

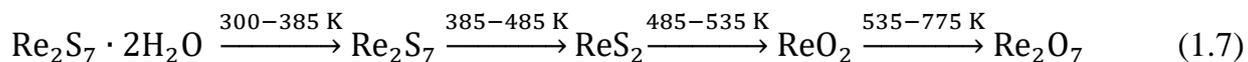
При синтезе  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в водных растворах он осаждается в виде кристаллогидрата –  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Термическое разложение  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучали в работах [1, 104, 105]. Методами РФА, электронографического и термогравиметрического анализов исследован процесс термического разложения  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученного осаждением  $\text{H}_2\text{S}$  из раствора  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , подкисленного  $\text{HCl}$  до pH 1 [104]. После получения  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из него удаляли элементарную серу сероуглеродом и высушивали при 330 К. Согласно данным термогравиметрического исследования показано, что разложение  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при нагревании на воздухе происходит в 5 стадий. На первой стадии разложения при 300-385 К, сопровождающейся эндотермическим эффектом,

потеря массы составляет  $\sim 7,0$  %, что составляет удалению двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Индивидуальность  $\text{Re}_2\text{S}_7$  подтверждена данными РФА.

Второй этап разложения в интервале температур 300-385 К приводит к потере  $\sim 16$  % массы образца. В продукте разложения методом РФА обнаружен  $\text{ReS}_2$ . Процессы термодеструкции  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в этом интервале температур протекают с небольшим эндотермическим эффектом при 450 К, что связано с образованием  $\text{ReS}_2$  и испарением образующейся серы, а также экзотермическим эффектом при 475 К, который обусловлен процессом окисления испаряющейся серы.

В интервале 485-535 К наблюдается третья ступень потери массы 6,3 %, сопровождаемая экзотермическим эффектом при 505 К. Методом РФА в продуктах разложения обнаружен  $\text{ReO}_2$ , образующийся по реакции окисления  $\text{ReS}_2$  кислородом воздуха. При температуре  $> 535$  К  $\text{ReO}_2$  неустойчив и окисляется до  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . В интервале от 535 до 775 К наблюдается сублимация  $\text{Re}_2\text{O}_7$  в два этапа с общей потерей массы  $\sim 70$  %.

Таким образом, установлено, что  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  термически разлагается по следующей схеме:



В атмосфере азота характер разложения  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до 645 К полностью соответствует его разложению на воздухе, за исключением того, что испарение элементарной серы в интервале от 385 до 485 К не сопровождается окислительным процессом. Образующийся  $\text{ReS}_2$  в токе азота устойчив до 1130 К.

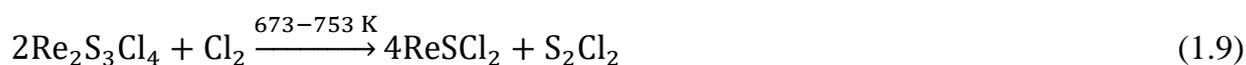
По данным авторов [1] никаких термически устойчивых соединений постоянного состава между  $\text{ReS}_2$  и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  не образуется. Указаний на образование более бедных серой сульфидов, чем  $\text{ReS}_2$ , также не найдено.

Термолиз  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного при осаждении из раствора с использованием  $\text{Na}_2\text{S}$ , изучен для прямого определения рения в гравиметрическом анализе и показано, что обычной сушки без перед взвешиванием  $\text{Re}_2\text{S}_7$  достаточно для точного определения рения весовым анализом [105].

В [106] указывается, что для определения содержания гигроскопической воды в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в широких пределах 4-17 % можно использовать реактив Фишера. Согласно авторам разработанный метод с использованием реактива Фишера является более надежным, чем метод определения воды после сушки  $\text{Re}_2\text{S}_7$  за вычетом количества рения

и серы. Сушка  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при температуре от 110 до 120 °С приводит к значительному увеличению степени высушивания образца. Абсолютная ошибка в параллельных определениях колеблется от 0,17 до 1,1 %, что, вероятно, связано с неравномерностью частиц образцов.

Изучение процесса хлорирования  $\text{Re}_2\text{S}_7$  показало, что он обладает высокой реакционной способностью к  $\text{Cl}_2$  [107]. Реакция хлорирования начинается уже на холоду. Изучение взаимодействия  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с  $\text{Cl}_2$  показало, что процесс замещения серы на хлор довольно сложен и имеет ступенчатый характер, который можно представить следующими реакциями:



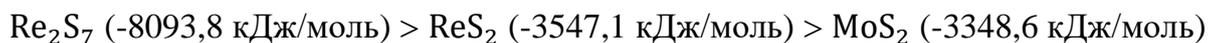
Из уравнений (1.8-1.10) следует, что процесс протекает с образованием серосодержащих и хлорсодержащих соединений Re, среди которых наиболее устойчивыми являются тиохлориды Re –  $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$  и  $\text{ReSCl}_2$ , а реакция хлорирования заканчивается образованием  $\text{ReCl}_5$ , в котором Re имеет степень окисления +5.

Одним из эффективных реагентов для перевода  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворимые  $\text{ReO}_4^-$ -ионы является  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде, что может быть использовано в аналитической химии для определения рения [21, 108], а также в гидрометаллургии рения для его выщелачивания из руд [33, 31].

Термодинамическое и кинетическое исследование процессов растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  было проведено в работе [109] с целью установления последовательности их растворения в воздушно-насыщенных растворах NaOH. Термодинамические расчеты и кинетические исследования показали, что термодинамическая вероятность и скорость растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах NaOH в присутствии кислорода воздуха выше, чем у других сульфидов. Реакция растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах NaOH протекает по первому порядку относительно рения. Кажущаяся константа скорости реакции растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах NaOH при значениях всех концентраций последнего и различной продолжительности перемешивания имеет почти постоянное значение. Найденное экспериментальное значение энергии активации

реакции показало, что растворение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах  $\text{NaOH}$  протекает в кинетической области.

Исследования процессов растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах  $\text{NaOH}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводили в работах [110]. Термодинамический анализ процессов взаимодействия  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде позволил составить следующий ряд активности сульфидов:



В скобках приведено изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ , кДж/моль) химической реакции окисления  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  пероксидом водорода в растворе  $\text{NaOH}$ . Полученные расчетные данные свидетельствуют о большей вероятности протекания реакции взаимодействия  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при прочих равных условиях по сравнению с  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$ .

Экспериментальные данные по определению удельной скорости взаимодействия  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{ReS}_2$  в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  в среде  $\text{NaOH}$  действительно указывают на различие их химической активности. Так, величина удельной скорости взаимодействия  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с раствором  $0,16 \text{ M H}_2\text{O}_2$  в  $0,1 \text{ M NaOH}$  почти в 9 раз выше, чем у  $\text{ReS}_2$ .

Также в работе [110] показано, что на скорость растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  существенное влияние оказывает как концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так и концентрация  $\text{NaOH}$ . Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе  $\text{NaOH}$  в интервале от  $0,016 \text{ M}$  до  $0,16 \text{ M}$  приводит к увеличению концентрации  $\text{Re}$  в первые 5 мин выщелачивания почти в 5 раз. Удельная скорость растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  за 5-10 мин увеличивается почти в 6 раз при изменении концентрации  $\text{NaOH}$  от  $0,01$  до  $0,1 \text{ M}$ .

По предположению авторов большая глубина и скорость реакций  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде по сравнению с их реакцией в щелочной среде с кислородом воздуха могут объясняться различием окислительных свойств атомарного и молекулярного кислорода. Отличием  $\text{Re}_2\text{S}_7$  от  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  является то, что в присутствии окислителей (кислородом воздуха,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) окисляется только сера, содержащаяся в составе этого сульфида, а  $\text{Re}$ , сохраняя степень окисления (+7), переходит из катионной формы в анионную в виде  $\text{ReO}_4^-$ -ионов [111].

В заключении авторы работы [110] делают вывод, что в присутствии  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  для селективного перевода  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в водорастворимые  $\text{ReO}_4^-$ -ионы предпочтительнее использовать смесь  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде.

Альтернативным способом селективного выщелачивания  $\text{Re}_2\text{S}_7$  из коллективного концентрата гидротермального сульфидирования можно считать его окислительное каталитическое выщелачивание в сернокислой среде в присутствии  $\text{NaNO}_2$  и кислорода воздуха [112, 113]. Эффективность данной выщелачивающей смеси показана на концентрате, содержащем  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{WS}_3$  и  $\text{MoS}_3$ . Извлечение Re в раствор составляет 98-99 % и обеспечивается величиной окислительного потенциала раствора. Режим процесса растворения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  регулируется технологическими параметрами: кислотностью, температурой, интенсивностью перемешивания, концентрацией  $\text{NaNO}_2$  и кислорода воздуха.

*Выводы по разделу.*  $\text{Re}_2\text{S}_7$  относится к аморфным полихалькогенидам и его структура еще точно не установлена. В литературе высказываются различные предположения, и по этому вопросу идет дискуссия. При этом очевидно, что синтезированный различными способами  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , вполне вероятно, имеет различное соотношение  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ , что влияет на его свойства.

$\text{Re}_2\text{S}_7$  не растворим в воде, что делает его полезным в качестве носителя  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . При исключении доступа кислорода воздуха  $\text{Re}_2\text{S}_7$  не растворяется в  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также в сульфидах щелочных металлов, что делает возможным его использование в качестве осаждаемой формы в гидрометаллургии и аналитической химии рения. В щелочных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$ , растворах  $\text{HNO}_3$  или бромной воде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  растворяется с образованием  $\text{ReO}_4^-$ -ионов, что позволяет на последующих стадиях отделить от рения примесные металлы и получить его в чистом виде.

Из водных растворов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  осаждается в виде дигидрата. Исследования термического разложения показывают, что  $\text{Re}_2\text{S}_7$  относится к хорошо диссоциирующим соединениям и при его нагревании в инертной атмосфере образуется только один низший сульфид –  $\text{ReS}_2$ . Таким образом, в системе Re – S других сульфидов рения, кроме  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{ReS}_2$ , не обнаружено.

Однако стоит отметить, что авторы работ [114, 115], изучавшие термохимические превращения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и тиохлоридов  $\text{Re}_2\text{S}_3\text{Cl}_4$  и  $\text{ReSCl}_2$  в водородной атмосфере, сообщали об образовании низших сульфидов –  $\text{ReS}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_3$  и  $\text{ReS}$ , однако убедительных доказательств в этих работах не приводится.

### 1.3 Тиоперренаты и их применение

Образование и поведение тиоперренат-ионов в водных растворах представляет интерес для изучения процессов распределения, перемещения и накопления рения в породах, рудах и месторождениях [116].

Близость рения к молибдену по размерам ионов и способности образовывать сульфиды объясняет наиболее высокую концентрацию рения в молибденитах. Однако даже в одной рудной жиле отношение рения к молибдену не одинаково [14]. Поэтому интересен как химизм фиксации рения с его накоплением, так и механизмы его переотложения и рассеивания, которые бы позволили объяснить причины неоднородности сульфидных соединений рения в различных породах, а также его высокую миграционную способность [117].

Считается, что универсальной формой миграции рения являются  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, которые в восстановительных условиях осаждаются из вод в виде оксидов или сульфидов рения [118]. Однако недавние исследования показывают, что для фиксации рения в виде сульфидов требуются сильная восстановительная среда в присутствии избытка  $\text{S}^{2-}$ -ионов или  $\text{H}_2\text{S}$  [119].

Кроме этого известно, что в нейтральной и щелочной среде  $\text{ReO}_4^-$ -ионы в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  не восстанавливаются, а взаимодействуют с ним, образуя хорошо растворимые в воде тиоперренат-ионы с общей формулой  $\text{ReO}_{(4-x)}\text{S}_x^-$ , где  $x$  от 1 до 4 [120-122]. Тиоперренат-ионы образуются вследствие последовательного замещения в  $\text{ReO}_4^-$ -ионах атомов кислорода на атомы серы. И только изменение в растворе кислотности с нейтральной на сильноокислую приводит к разрушению тиоперренат-ионов с выделением в осадок  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [10], что обуславливает обогащение рением различных пород [116].

В то же время в условиях сравнительно высоких значений ОВП и недостаточной концентрации  $\text{S}^{2-}$ -ионов в сульфидных водах рений может мигрировать в виде тиоперренат-ионов с поровыми растворами и рассеиваться, что снижает его содержание в породах.

Таким образом, подвижными формами рения в сульфидных растворах помимо  $\text{ReO}_4^-$ -ионов следует считать и тиоперренат-ионы с разной степенью замещения. В связи с этим проводятся исследования, направленные на выяснение геохимической миграции рения и факторов, влияющих на формирование его отложений в сульфидных средах

[123]. Предполагается, что моделирование геохимической миграции рения в виде тиоперренат-ионов в ходе экзогенных процессов позволит использовать его в качестве палеоредокс-индикатора [124].

Черные сланцы и осадки эвксиновых бассейнов значительно обогащены рением по сравнению с его содержанием в земной коре. Для объяснения такого геохимического поведения рения в работе [125] были вычислены константы образования  $\text{ReO}_3\text{S}^-$  и  $\text{ReS}_4^-$ , а также константы растворимости коллоидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . На основании рассчитанных значений была составлена диаграмма распределения  $\text{ReO}_4^-$ -ионов и тиоперренат-ионов в зависимости от их мольной концентрации и содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в нейтральном растворе (рис. 1.2). Для сопоставления распределения ионных форм рения на рис. 1.2 приведены кривые распределения  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионов и тиомолибдат-ионов, рассчитанные при тех же условиях.

Стрелками на рис. 1.2 показаны концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , при которых наблюдается пересечения  $\text{ReO}_4^-$ -ионов и  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионов с  $\text{ReS}_4^-$ -ионами и  $\text{MoS}_4^{2-}$ -ионами, соответственно. Из кривых распределения ионных форм рения и молибдена, которые могут существовать в сульфидных растворах следует, что замещение атомов кислорода на атомы серы в  $\text{ReO}_4^-$ -ионах происходит при более высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$ , чем в  $\text{MoO}_4^{2-}$ -ионах. Это указывает, что для образования  $\text{ReS}_4^-$ -ионов, из которых образуется  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , требуются высокие концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , что редко встречается в природных водах.

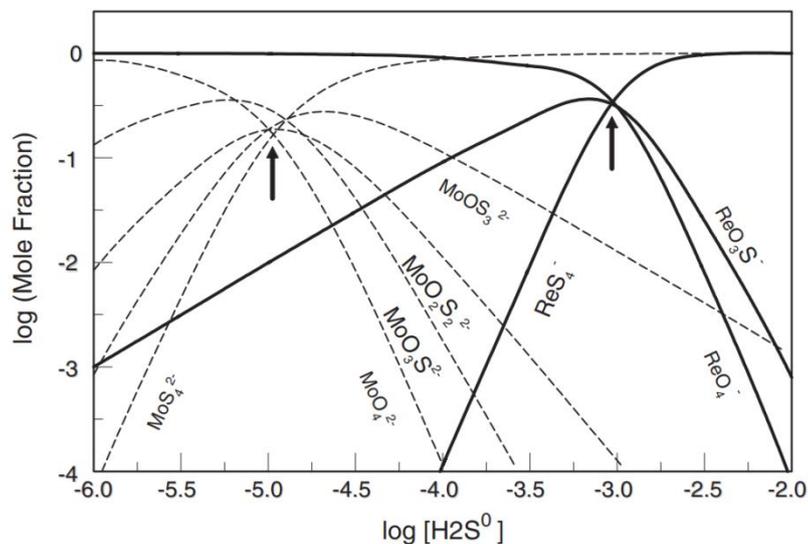


Рисунок 1.2 – Кривые распределения ионных форм рения (сплошные линии) и молибдена пунктирные линии) в зависимости от их мольной концентрации и содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в нейтральном растворе [125].

Предложенный авторами [125] альтернативный вариант удаления рения из природных нейтральных растворов заключается в том, что  $\text{ReO}_4^-$ -ионы могут взаимодействовать с поверхностью коллоидной фазы, содержащей Fe – Mo – S и соосаждаться с ней. При этом соосаждение из водной фазы у молибдена выше, чем у рения, что объясняет увеличение соотношения Re/Mo в эвксиновых отложениях.

Синтез тиоперренат-ионов при добавлении сульфидов щелочных металлов или аммония, а также при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через нейтральные или щелочные растворы, содержащие  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, хорошо воспроизводится в лаборатории [126]. Так, при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через нейтральный раствор, содержащий  $\text{KReO}_4$ , бесцветный раствор становится вначале желтым из-за образования в растворе монотиоперренат-ионов ( $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ) [16, 127]:



При длительной обработке  $\text{H}_2\text{S}$  раствора  $\text{KReO}_4$  он становится коричневым из-за образования более высокозамещенных тиоперренат-ионов [16]:



Таким образом, в сульфидном растворе помимо  $\text{ReO}_4^-$ -ионов существует еще четыре химических формы тиоперренат-ионов, между которыми существует подвижное равновесие:



Раствор, содержащий тиоперренат-ионы, после пропускания  $\text{H}_2\text{S}$  неустойчив, и при длительном стоянии из него выпадает  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Весь рений  $\text{H}_2\text{S}$  не осаждается, если только раствор не имеет отчетливо кислой реакции [15]. Добавление кислот не окислителей ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) к коричневому раствору тиоперренат-ионов создает благоприятные условия для осаждения рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  [8].

Скорость образования тиоперренат-ионов при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через сильноокислый раствор (1,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), содержащий  $\text{KReO}_4$ , значительно возрастает при его УФ-облучении ртутной лампой высокого давления [128]. Как считают авторы работы при УФ-облучении  $\text{H}_2\text{S}$  протекает его фотодиссоциация с возникновением  $\text{HS}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  и других радикалов. Рениевая кислота ( $\text{HReO}_4$ ), взаимодействуя с радикалом  $\text{H}^\bullet$ , образует  $\text{H}_2\text{ReO}_4^\bullet$ , который под действием УФ-излучения реагирует с  $\text{HS}^\bullet$ , давая  $\text{HReO}_3\text{S}$ .

В результате цепочки превращений формируется  $\text{HReS}_4$ , который в кислотном растворе быстро распадается, давая  $\text{Re}_2\text{S}_7$ :



На основании проведенных в работе [128] исследований предложено использовать УФ-облучение для ускоренного выделения рения в виде  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при барботировании  $\text{H}_2\text{S}$  через сильноокислые сточные воды, образующиеся в процессе мокрой очистке отходящих газов при плавке молибдена и меди.

Облучение излучением с длиной волны от 460 до 560 нм  $\text{ReS}_4^-$ -ионов в виде  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{ReS}_4]$  в ацетонитриле показало, что они обладают фоточувствительностью и на воздухе фотолизуются с образованием дитиоперренат-ионов [129]:



За реакцией взаимодействия  $\text{ReO}_4^-$ -ионов с  $\text{H}_2\text{S}$  и изменениями концентраций тиоперренат-ионов в водном растворе, как правило, следят по изменению светопоглощения в электронных спектрах [125, 130, 131]. В связи с этим в литературе имеется значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию оптических спектров тиоперренат-ионов [132-136]. В табл. 1.1 представлены максимумы поглощения и молярные коэффициенты светопоглощения тиоперренат-ионов в УФ и видимом диапазоне.

Таблица 1.1 – Максимумы поглощения ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ) и молярные коэффициенты светопоглощения ( $\epsilon$ ) тиоперренат-ионов в УФ и видимом диапазоне по данным [125]

| Соединение                 | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | $\epsilon$ , л/(моль·см) | Цвет              |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------|
| $\text{ReO}_3\text{S}^-$   | 350                           | 510                      | Желтый            |
|                            | 298                           | 6100                     |                   |
|                            | 215                           | –                        |                   |
| $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ | 400                           | –                        | Оранжевый         |
|                            | 313                           | –                        |                   |
| $\text{ReOS}_3^-$          | 505                           | 230                      | Красный           |
|                            | 392                           | 770                      |                   |
|                            | 310                           | 3560                     |                   |
| $\text{ReS}_4^-$           | 505                           | 9700                     | Красно-фиолетовый |
|                            | 313                           | 18000                    |                   |
|                            | 227                           | 30000                    |                   |

В работе [137] разработана количественная методика определения тиоперенат-ионов и тиомолибдат-ионов при их совместном присутствии в растворах с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии в ион-парном режиме и кондуктометрическим детектированием. Анализ проводится в изократическом режиме с тетрабутилгидроксид аммонием в качестве ион-парного реагента.

При добавлении раствора  $TlNO_3$  к раствору, содержащему монотиоперенат-ион, из него осаждается светло-желтый осадок  $TlReO_3S$  [127]. Его растворимость при 293 К составляет  $\sim 1$  г/л. В работе [138] была изучена его структура и получены ИК-спектры. Структура и колебательные спектры монотиоперенатов щелочных металлов изучены в работах [139-141]. В табл. 1.2 представлены колебания в ИК-спектрах монотиоперенатов щелочных металлов и таллия.

Более высоко замещенные тиоперенат-ионы малоустойчивы в растворе и первые попытки выделить из раствора, например, тетратиоперенат-ионы по реакции с ионами  $Tl^+$  приводили к образованию смеси сульфидов Re и Tl. В статье [142] был передоложен простой вариант получения стабилизированных ионов  $ReS_4^-$ . После насыщения  $H_2S$  аммиачного раствора, содержащего  $ReO_4^-$ -ионы, к нему добавляют твердый КОН и кипятят раствор. Полученный таким образом темно-фиолетовый раствор содержит  $ReS_4^-$ -ионы, которые можно выделить, добавляя соли четвертичного аммония, например -  $R_4NX$  ( $R =$  бутил, этил, метил;  $X = Br, Cl$ ), соли тетрафениларсония или соли тетрафенилфосфония [143, 144]. О кристаллических структурах, содержащих фрагменты  $ReO_2S_2^-$ -ионов и  $ReOS_3^-$ -ионов сообщается в статье [145].

Таблица 1.2 – Колебания монотиоперенатов в ИК-спектрах и их отнесение,  $cm^{-1}$ .

| $KReO_3S$ | $RbReO_3S$ | $CsReO_3S$ | $TlReO_3S$ | Отнесение           |
|-----------|------------|------------|------------|---------------------|
| 946       | 948        | 953        | 958        | $\nu_s (Re - O)$    |
| 916       | 915        | 924        | 891        | $\nu_{as} (Re - O)$ |
| 898       | 898        | 909        | –          |                     |
| 518       | 517        | 514        | 504        | $\nu_s (Re - S)$    |

Устойчивость тиоперенат-ионов в нейтральных и щелочных растворах используют в технологии переработки ренийсодержащего молибденового сырья [112]. После переработки молибденовых промпродуктов и осаждения основного количества молибдена в виде молибдата кальция и парамолибдата аммония получают

слабокислые (рН от 2 до 4) маточные растворы. Основными компонентами этих растворов являются Cu, Mo, W, Re, Fe и смесь сульфо-нитратно-аммоний-натриевых солей.

Для отделения Fe маточные растворы нейтрализуют до рН  $\sim 7$  и после фильтрации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в осветленный раствор для удаления цветных металлов добавляют  $\text{Na}_2\text{S}$  в качестве сульфидизатора. Редкие металлы, в том числе и рений, переходят в тиометаллаты, а цветные металлы полностью осаждаются в виде сульфидов и отделяются на стадии фильтрации. Далее чистый по примесям раствор редких металлов подкисляют до рН от 1,5 до 2,5 и осаждают при интенсивном перемешивании Mo, W, Re в виде сульфидов –  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{WS}_3$  и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . На последующей стадии из полученного коллективного концентрата редких металлов рений выщелачивают в сернокислой среде в присутствии  $\text{NaNO}_2$  [113].

Тиоперренат-ионы являются прекурсорами для синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Согласно [98] ион рения  $+7$  в  $\text{ReS}_4^-$ -ионе стабилизирован четырьмя терминальными сульфидными группами, которые являются сильными  $\pi$ -донорами. В окислительно-восстановительных реакциях рений в  $\text{ReS}_4^-$ -ионе способен к восстановлению, а часть сульфидных групп – к окислению с образованием дисульфидных групп, что, по всей видимости, и является первопричиной образования  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Способность органических тиоперренатов к внутренним окислительно-восстановительным реакциям используется в создании новых катализаторов [146, 147], а способность образовывать при нагревании  $\text{Re}_2\text{S}_7$  используется для синтеза его наночастиц, проявляющих противоизносную активность [87].

*Выводы по разделу.* Тиоперренаты представляют интерес для изучения процессов геохимической миграции рения. Как правило, при моделировании геохимических процессов с участием  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  учитывают только концентрации компонентов. Результаты работ по изучению взаимодействия  $\text{ReO}_4^-$ -ионов с  $\text{H}_2\text{S}$  показывают, что УФ-излучение оказывает значительное влияние на скорость образования тиоперренат-ионов. И, возможно, при его воздействии для образования тиоперренат-ионов будет требоваться меньшая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в природных водах.

Наночастицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученные из органических тиоперренатов, протестированы в качестве модификаторов трения и показали хорошую противоизносную активность.

#### 1.4 Состояние $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водных растворах и их фотохимия

*Состояние  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водных растворах.* Вследствие склонности к гидролизу, диспропорционированию и разнообразия образующихся ионных форм, поведение ионов рения в водных растворах очень многообразно. Наиболее устойчивыми являются соединения  $\text{Re} (+7)$ , комплексные галогенидные соединения  $\text{Re} (+5)$  и  $\text{Re} (+4)$ , а также комплексные соединения  $\text{Re} (+5)$  и  $\text{Re} (+4)$  с различными органическими и неорганическими лигандами [8].

В разбавленных растворах кислот и щелочей  $\text{Re} (+7)$  присутствует в виде слабо гидратированных  $\text{ReO}_4^-$ -ионов [148]. На рис. 1.3 представлена диаграмма Пурбе для системы  $\text{Re} - \text{H}_2\text{O}$ , из которой следует, что  $\text{ReO}_4^-$ -ионы являются устойчивыми ионами и существуют во всем интервале pH [149].

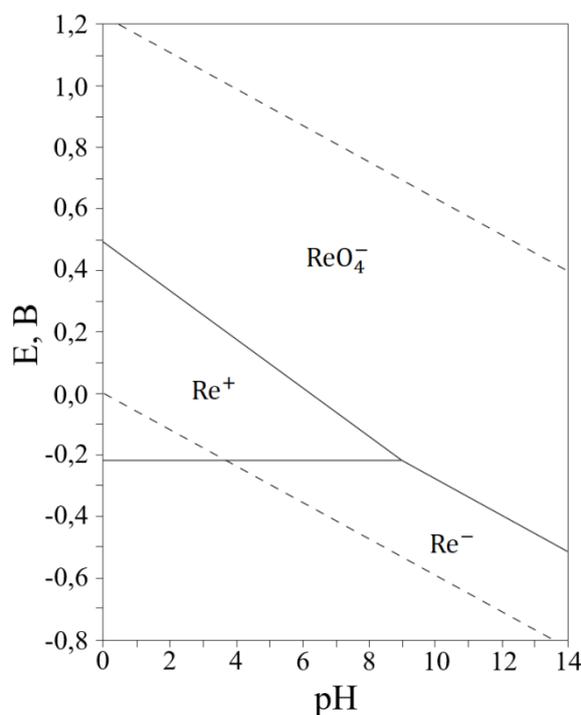


Рисунок 1.3 – Диаграмма Пурбе для системы  $\text{Re} - \text{H}_2\text{O}$  при 298,15 К [149].

В кислотной среде при положительных потенциалах (ст.в.э.) термодинамически устойчивыми являются соединения со степенями окисления  $\text{Re}$  от +3 до +7, а также металлический  $\text{Re}$ . В нейтральной и щелочной средах в области положительных потенциалов устойчивой формой являются только  $\text{ReO}_4^-$ -ионы. В области отрицательных потенциалов вплоть до потенциала восстановления воды термодинамически возможным является восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов до оксидов  $\text{Re} (+6)$ ,  $\text{Re} (+4)$ ,  $\text{Re} (+3)$  и металлического  $\text{Re}$  [150].

В кислотной среде при положительных потенциалах (ст.в.э.) термодинамически устойчивыми являются соединения со степенями окисления Re от +3 до +7, а также металлический рений. В нейтральной и щелочной средах в области положительных потенциалов устойчивой является только  $\text{ReO}_4^-$ -ионы. В области отрицательных потенциалов вплоть до потенциала восстановления воды термодинамически возможным является восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов до оксидов Re (+6), Re (+4), Re (+3) и металлического Re [150].

С использованием метода рентгеновского широкоугольного рассеяния (LAXS) показано, что в водных растворах вокруг  $\text{ReO}_4^-$ -иона координируется восемь молекул воды – по два на каждый атом кислорода. Образующиеся при этом водородные связи с молекулами воды первого гидратного слоя являются более длинными и слабыми, чем межмолекулярные водородные связи молекул воды, находящихся в объеме раствора. Это указывает, что  $\text{ReO}_4^-$ -ионы относятся к ионам, разрушающим структуру воды [151]. Это также подтверждается данными инфракрасной спектроскопии [152].

Ион  $\text{ReO}_4^-$  имеет характерный электронный спектр поглощения с максимумами при 206 нм и 220 нм. Молярные коэффициенты светопоглощения соответственно равны:  $\epsilon_{206 \text{ нм}} = 3600 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $\epsilon_{220 \text{ нм}} = 6060 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . В растворах концентрированных минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) максимумы  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в спектре смещаются в коротковолновую область. При понижении концентрации кислот наблюдается батохромный сдвиг до 226 нм, что характерно для гидратированного  $\text{ReO}_4^-$ -иона [8].

Спектрофотометрические исследования показали, что в 15 М растворах NaOH около 15 %  $\text{ReO}_4^-$ -ионов превращаются в мезо-форму состава  $\text{Me}_3\text{ReO}_5$ , которая в электронном спектре поглощения имеет максимумы при 260 нм и 310 нм [153].

Изолированный  $\text{ReO}_4^-$ -ион в соответствии с точечной группой симметрии  $T_d$  характеризуется следующим набором внутренних колебаний [154]:  $\gamma = A_1 + E + 2F_2$ . В табл. 1.3 представлены колебания  $\text{ReO}_4^-$ -ионов, наблюдаемые в КР-спектрах водных растворов и кристаллических  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{KReO}_4$  [155].

Наиболее интенсивная линия в интервале  $\sim 960\text{-}970 \text{ см}^{-1}$  соответствует полностью симметричному валентному колебанию  $\nu_s(A)$ . Тривжды вырожденное антисимметричное валентное колебание  $\nu_{as}(F_2)$  с учетом местной симметрии  $\text{ReO}_4^-$ -иона

регистрируется в виде двух линий  $\nu_{as}(E_g)$  и  $\nu_{as}(B_g)$ , локализованных в частотном интервале  $\sim 890-930 \text{ см}^{-1}$ :  $\nu_{as}(F_2) \rightarrow \nu_{as}(E_g), \nu_{as}(B_g)$ .

Таблица 1.3 – Колебания  $\text{ReO}_4^-$ -иона в КР-спектрах и их отнесение,  $\text{см}^{-1}$ .

| $\text{ReO}_4^-$ -ион(водн.) | $\text{NaReO}_4$ (крист.)              | $\text{KReO}_4$ (крист.)               | Отнесение колебаний                 |
|------------------------------|--|--|-------------------------------------|
| 971-972 ( $A_1$ )            | 958-968 ( $A_g$ )                      | 966-967 ( $A_g$ )                      | $\nu_s(\text{Re} - \text{O})$       |
| 331-333 (E)                  | 334-335 ( $A_g$ )<br>325 ( $B_g$ )     | 334-338 ( $A_g$ )<br>326-332 ( $B_g$ ) | $\delta_{as}(\text{Re} - \text{O})$ |
| 918-920 ( $F_2$ )            | 924-928 ( $B_g$ )<br>887-888 ( $E_g$ ) | 924-928 ( $B_g$ )<br>897-900 ( $E_g$ ) | $\nu_{as}(\text{Re} - \text{O})$    |
| 333 ( $F_2$ )                | 360-372 ( $B_g$ )                      | 346-351 ( $B_g$ )                      | $\delta_s(\text{Re} - \text{O})$    |

В более низкочастотной области спектра ( $320-380 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются колебательные моды  $\delta_{as}(E)$  и  $\delta_s(F_2)$ . Дважды вырожденное антисимметричное деформационное колебание  $\delta_{as}(E)$  регистрируется в виде двух линий  $\delta_{as}(A_g)$  и  $\delta_{as}(B_g)$ :  $\delta_{as}(E) \rightarrow \delta_{as}(A_g), \delta_{as}(B_g)$ . Трижды вырожденное симметричное деформационное колебание  $\delta_s(F_2)$  регистрируется в виде двух линий  $\delta_s(E_g)$  и  $\delta_s(B_g)$ :  $\delta_s(F_2) \rightarrow \delta_s(E_g), \delta_s(B_g)$ .

УФ-облучение водно-органических растворов, содержащих  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, приводит к восстановлению  $\text{ReO}_4^-$ -ионов вплоть до образования металлического рения, что может использоваться для его выделения из раствора при гидрометаллургической переработке ренийсодержащего сырья. В аналитической химии фотохимическое восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов до низших валентных состояний Re (+6, +5 или +4) используется для определения содержания рения в растворе.

*Фотовосстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов для выделения Re растворов.* В работах [156, 157] облучали излучением ртутной лампы высокого давления водные растворы  $\text{ReO}_4^-$ -ионов без и с добавками изопропилового спирта и(или) ацетона.

В результате показано [156], что УФ-облучение 0,01 М водного раствора  $\text{ReO}_4^-$ -ионов с естественным значением  $\text{pH}=5,2$  не приводит к видимым и спектральным изменениям в растворе. Исследование зависимости изменения концентрации 0,01 М раствора  $\text{ReO}_4^-$ -ионов с добавкой 0,5 М изопропилового спирта от времени УФ-облучения показало, что в течение первых 10 ч облучения концентрация  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в растворе не изменяется. Дальнейшее облучение приводит к уменьшению содержания  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в растворе по нулевому порядку с образованием темно-

фиолетового осадка. В течение 19 ч фотолиза содержание  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в растворе уменьшается на 89,1 %.

Добавка вместо изопропилового спирта в водный раствор  $\text{ReO}_4^-$ -ионов пропилового спирта, бутилового спирта, изобутилового спирта, глицерина или сахарозы не приводит к изменению содержания рения в процессе УФ-облучения. Только в присутствии триэтаноламина содержание  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в растворе снижается до 64,4 %.

Как показали результаты РФЭС фотолиз водно-спиртовых растворов приводит к образованию осадка, состоящего из аморфных  $\text{ReO}_2$  и  $\text{ReO}_3$  в соотношении 10:3, т.е. большая часть  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в процессе УФ-облучения восстанавливается до  $\text{Re} (+4)$ .

Газохроматографический анализ с масс-спектральным детектированием фотолита показал, что в процессе фотолиза в водно-спиртовом растворе накапливается ацетон, появление которого сопровождается началом восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов. Таким образом, был сделан вывод, что восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов происходит при участии ацетона.

Для снижения индукционного периода фотовосстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водно-спиртовой раствор был добавлен ацетон. Результаты показали, что добавка ацетона может полностью исключить индукционный период и в течение 6 ч УФ-облучения из раствора осаждается 94,7 % рения [156]. При этом отмечено, что в отсутствие изопропилового спирта фотолиз водно-ацетоновых растворов  $\text{ReO}_4^-$ -ионов не идет. В качестве объяснения наблюдаемых фотопревращений в водно-спиртовых растворах  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в присутствии ацетона было предположено, что образующийся при фотоокислении изопропилового спирта ацетон образует с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами комплексное соединение, которое обладает фотохимической активностью.

Исследование фотолиза  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водно-спиртовых растворах в присутствии ацетона в широком интервале pH было продолжено в работе [157]. Для изучения роли ацетона была проведена серия экспериментов по фотовосстановлению  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водном растворе, содержащем ацетон с добавками не только изопропилового спирта, но и метилового, этилового или трет-изобутилового спирта. В результате показано, что именно добавка изопропилового спирта приводит к максимальному образованию осадка при УФ-облучении, а в присутствии трет-изобутилового спирта фотовосстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов не происходит.

Значения pH исходного раствора фотолита влияют на выход ренийсодержащего осадка. Наиболее высокая степень его образования 95,2 % наблюдается в сильнощелочных растворах (1 М NaOH) за 2 ч УФ-облучения. В сильноокислых растворах (1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) степень образования осадка меньше и не превышает 82,6 % при тех же условиях, что и при фотолизе в щелочных условиях.

Изучение образующихся осадков методом РФЭС показало, что в сильнощелочной среде (1 М NaOH) образуются только ReO<sub>3</sub> и ReO<sub>2</sub>, а в слабощелочной (pH=8,2) и сильноокислой (1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) образуются ReO<sub>3</sub>, ReO<sub>2</sub> и Re. Таким образом, было определено, что высокое содержание OH<sup>-</sup>-ионов способствует образованию ReO<sub>3</sub> и ReO<sub>2</sub>, но препятствует образованию Re.

Фотохимическое восстановление ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов в присутствии изопропилового спирта и ацетона может быть использовано для эффективного отделения Re от Nd, Mo, W и Al [157, 158].

Радиолиз водных растворов ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов в присутствии изопропилового спирта и ацетона показал, что  $\gamma$ -излучение в щелочной среде способствует более быстрому и эффективному выделению рения в осадок [159]. Степень осаждения рения достигает 98,1 % после двухчасового облучения. Увеличение мощности поглощенной дозы, концентрация изопропилового спирта и значений pH способствуют общему выделению рения из раствора.

*Фотовосстановление ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионов для определения концентрации Re в растворе.* Ионы ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> не взаимодействует с металлохромными индикаторами, поэтому их концентрация может быть найдена только по собственному светопоглощению в УФ-области с использованием спектрофотометрии. Однако многие неорганические ионы также поглощают в этой области спектра, что затрудняет качественное и количественное определение рения. В то же время, находясь в низших валентных состояниях Re (+6, +5 или +4), он способен взаимодействовать с органическими и неорганическими реагентами с образованием окрашенных соединений. В связи с этим для определения рения анализируемый раствор, содержащий ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ионы, предварительно обрабатывают восстановителем.

В качестве восстановителя используют винную кислоту [160], амальгамы [161], хлорид олова (II) [162-166], хлорид титана (III) [167], хлорид хрома (II) [168] или проводят электрохимическое восстановление [169].

Степень восстановления рения зависит от окислительно-восстановительного потенциала применяемого восстановителя, концентрации восстановителя, рН раствора, природы аниона кислоты, времени и температуры.

Основной трудностью является восстановление рения до определенного валентного состояния. Известно, что фотохимическое восстановление отличается от многих других методов тем, что позволяет восстанавливать высшие валентные состояния ряда элементов, способных находиться в нескольких валентных состояниях, только до одного из них. Также существенным преимуществом фотохимического восстановления является отсутствие избытка восстановителя в растворе после окончания восстановления. В этой связи вопросу фотохимического восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов посвящено много публикаций [170-174]. Обзор по фотохимическому восстановлению  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в водно-органических растворах представлен в [175].

В работах [160, 170-174] изучали фотохимическое восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в присутствии различных восстановителей. Подробное изучение фотохимического восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов этанолом в солянокислотных растворах представлено [170]. Облучение проводили ртутно-кварцевыми лампами ПРК-2 и ПРК-7. Содержание  $\text{Re} (+4)$ ,  $\text{Re} (+5)$  и  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в растворах после облучения рассчитывали по результатам измерения оптической плотности при 281 нм, 240 нм и 230 нм [169] с учетом их значений молярных коэффициентов светопоглощения при указанных длинах волн. При этом использовали общую схему спектрофотометрического анализа систем, состоящих из трех окрашенных компонентов, кривые поглощения которых перекрываются. Для стабилизации низших валентных состояний рения (+3, +4, +5), которые неустойчивы в присутствии кислорода воздуха, через растворы перед облучением пропускали  $\text{CO}_2$  и во время облучения в пробирку (над раствором) подавали слабый ток  $\text{CO}_2$ .

Из полученных результатов следует, что в процессе облучения в растворе образуются  $\text{Re} (+5)$  и  $\text{Re} (+4)$ , количества которых зависят от концентрации  $\text{HCl}$ . Для образования  $\text{Re} (+4)$  наиболее благоприятен 6 М раствор  $\text{HCl}$ , а для образования рения (+5) – 8 М раствор  $\text{HCl}$ . Авторы считают, что это связано с тем, что  $\text{Re} (+5)$ , образующийся в растворах с концентрацией  $\text{HCl}$  до 6 М, довольно быстро диспропорционирует на  $\text{Re} (+4)$  и  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, в то время как в растворах с высокой

концентрацией  $\text{HCl Re (+5)}$  более устойчив. В растворах с концентрацией  $\text{HCl}$  до 2 М  $\text{ReO}_4^-$ -ионы при облучении практически не восстанавливаются.

Содержание  $\text{Re (+4)}$  в облученных растворах быстро увеличивается с ростом концентрации этанола до 20 %. При дальнейшем увеличении концентрации этанола содержание  $\text{Re (+4)}$  увеличивается уже не так быстро. С увеличением продолжительности облучения содержание  $\text{Re (+4)}$  в растворах непрерывно увеличивается, но скорость его образования при этом снижается. Замена лампы ПРК-2 на более мощную лампу ПРК-7 позволяет весь рений количественно переводить в  $\text{Re (+4)}$  в течение 1 часа. Уменьшение исходной концентрации  $\text{ReO}_4^-$ -ионов до 25 мг/мл и менее позволяет восстанавливать все  $\text{ReO}_4^-$ -ионы до  $\text{Re (+4)}$  при продолжительности облучения 30 мин [175].

При повышении концентрации  $\text{HCl}$  в облучаемом растворе до 8 М результаты, полученные с лампами ПРК-2, показывают, что через 30 мин в растворе содержится 40 %  $\text{Re}$  в виде  $\text{ReO}_4^-$ -ионов. При увеличении продолжительности облучения до 1 ч появляются уже небольшие количества  $\text{Re (+4)}$ , по-видимому, вследствие медленно протекающей реакции диспропорционирования  $\text{Re (+5)}$ . При облучении раствора того же состава лампой ПРК-7 восстановление идет более глубоко и содержание  $\text{Re (+4)}$  в растворе после 1,5 ч достигает примерно 85 %, в то время  $\text{ReO}_4^-$ -ионы отсутствуют. Следовательно, фотохимическое восстановление не дает возможности восстанавливать  $\text{ReO}_4^-$ -ионы только до  $\text{Re (+5)}$ , так как одновременно образуется и  $\text{Re (+4)}$ , содержание которого в растворе с увеличением продолжительности облучения растет [175].

Возможность количественного восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов фотохимическим методом в 6 М  $\text{HCl}$  только до  $\text{Re (+4)}$ , для которого характерна интенсивная полоса при 281 нм, использована для его спектрофотометрического определения [170]. Линейная зависимость между оптической плотностью и содержанием рения соблюдается для концентраций ниже 25 мкг/мл. Средняя относительная ошибка определения рения составляет  $\pm 1,27$  %. Определению рения разработанным методом не мешают те элементы, которые не поглощают в ультрафиолетовой части спектра (в области от 230 до 280 нм). Наибольшее мешающее влияние при определении рения оказывают те элементы, которые сами обладают фотохимической активностью ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mo}$ ). Их влияние обусловлено, тем, что они сильно поглощают ультрафиолетовый свет и тем самым снижают скорость восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов.

Кроме того, в присутствии некоторых из таких элементов, в том числе Fe (+3), V (+5), Cr (+4), Mo (+6), U (+6), Cu (+2), восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов не начинается до тех пор, пока не закончится восстановление указанных элементов, поскольку они окисляют рений в низших валентных состояниях снова до  $\text{ReO}_4^-$ -ионов. Мешающее влияние элементов, останавливающихся до низших валентных состояний и сильно поглощающих при 281 нм, нельзя устранить, поэтому их необходимо предварительно отделять. Заметно снижают результаты анализа Mg и Ca, что связано с их собственным поглощением в области от 230 до 280 нм. Мешающее действие этих элементов устраняется увеличением продолжительности облучения.

Исследовано также фотохимическое восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в сернокислотных растворах [171, 174]. При облучении растворов, содержащих 25 мкг/мл рения, 20 % этанола и 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , восстановление  $\text{ReO}_4^-$ -ионов протекает довольно медленно и не заканчивается даже при облучении в течение 3 ч. Введение тиомочевины в реакционную смесь перед облучением значительно ускоряет восстановление даже в отсутствие этанола. При облучении образуется окрашенный тиомочевинный комплекс, сильно поглощающий в области 350-400 нм. Оптическая плотность раствора возрастает с увеличением концентрации тиомочевины до 2 %, но при дальнейшем увеличении ее концентрации практически не изменяется. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в облучаемом растворе оказывает существенное влияние.

При определении валентного состояния рения в его комплексе с тиомочевинной исходят из того, что при фотохимическом восстановлении  $\text{ReO}_4^-$ -ионов этанолом в солянокислотных растворах он восстанавливается полностью до Re (+4), предполагают, что и в сернокислотных растворах он также восстанавливается полностью до Re (+4). Такое предположение подтверждается сходством спектров поглощения тиомочевинных комплексов рения, полученных фотохимическим методом и методом восстановления рения в 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  амальгамой цинка с последующим взаимодействием с тиомочевинной в среде 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [161].

В работе [160] исследовали влияние УФ-излучения на растворы  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в присутствии винной кислоты в качестве восстановителя в среде 1-10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что при УФ-облучении винная кислота способна восстанавливать  $\text{ReO}_4^-$ -ионы до Re (+5) и до Re (+4).

При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе до 2 М  $\text{ReO}_4^-$ -ионы восстанавливаются в основном до Re (+5). При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 2 М в растворе появляется также Re (+4), образующийся в результате диспропорционирования Re (+5) на Re (+4) и  $\text{ReO}_4^-$ -ионы. Максимальный выход Re (+4) наблюдается при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 7$  М. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 7 М количество Re (+5) и Re (+4) уменьшается. Это объясняется тем, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и УФ-излучение начинают разрушать винную кислоту с выделением диоксида углерода.

Растворы, содержащие рений (+4), полученные в результате фотохимического восстановления винной кислоты, дают положительную реакцию с  $\text{CNS}^-$ -ионом. Интенсивность поглощения тиоцианатного комплекса Re (+4), полученного фотохимическим восстановлением, соответствует интенсивности поглощения этого комплекса, полученного при восстановлении  $\text{SnCl}_2$ .

В среде концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии HCl при УФ-облучении образуется стабильный ион  $\text{ReOCl}_5^-$ . На основе этой реакции разработана фотохимическая методика определения рения в образцах производственной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с пределом обнаружения 1 мкг/мл. Найдены оптимальные условия проведения фотохимической реакции – растворы концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащие 2 %об. концентрированной HCl и менее 25 %об.  $\text{H}_2\text{O}$  [172].

Изучение фотохимического восстановления  $\text{ReO}_4^-$ -ионов в HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и их смесях методом импульсного фотолиза проведено в работах [173, 174]. По спектрам поглощения установлено образование в концентрированной HCl короткоживущего комплекса  $\text{ReOCl}_5^-$ . Его распад происходит в результате реакции диспропорционирования Re (+6) на Re (+7) и Re (+5), а также в процессе взаимодействия Re (+6) с  $\text{Cl}_2$  [173]. Кинетика образования и распада  $\text{ReOCl}_5^-$  в зависимости от концентрации кислот HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также их соотношения изучена в работе [174].

*Выводы по разделу.* Рений в водных растворах находится в виде слабогидратированного отрицательно заряженного мономерного  $\text{ReO}_4^-$ -иона, устойчивого в широком диапазоне pH. К настоящему времени накопился довольно большой экспериментальный материал по фотолизу водно-органических растворов  $\text{ReO}_4^-$ -ионов. УФ-облучение приводит к их восстановлению вплоть до Re металлического. Восстановленные формы рения (+4, +5, +6) используют в

гидрометаллургии для выделения рения из растворов и в аналитической химии для определения содержания рения в растворе.

### 1.5 Состояние $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах и их фотохимия

*Состояние  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах.* Неорганические тиосульфаты – это соли тиосерной кислоты ( $H_2S_2O_3$ ) [176]. Рентгеноструктурные исследования кристаллических тиосульфатов различных металлов показывают, что  $S_2O_3^{2-}$ -ион в структурах имеет тетраэдрическое строение, при этом связь S – S является самой длинной [177-185].

С использованием метода рентгеновского широкоугольного рассеяния (LAXS) в работе показано, что в водных растворах тетраэдрическая геометрия  $S_2O_3^{2-}$ -иона сохраняется [186]. На функциях радиального распределения 1,5 М водного раствора  $Na_2S_2O_3$  имеются максимумы при 1,5, 2,0, 2,85 и 3,8 Å. Пики при 1,5 и 2,0 Å соответствуют внутритиосульфатным расстояниям связей S – O и S – S. Пик при 3,8 Å принадлежит расстояниям связей между атомами центральной серы  $S_2O_3^{2-}$ -иона и молекулами  $H_2O$ . Пик при 2,85 Å включает расстояния между атомами серы и кислорода  $S_2O_3^{2-}$ -иона и молекулами  $H_2O$ , а также расстояния между молекулами  $H_2O$  в объеме раствора.

Из экспериментальных данных LAXS были рассчитаны длины связей S – O и S – S в гидратированном  $S_2O_3^{2-}$ -ионе, которые соответственно составили 1,479(5) Å и 2,020(6) Å. Эти значения находятся в хорошем согласии с длинами связей S – O и S – S в тиосульфатогруппе кристаллических тиосульфатов, которые в среднем составляют 1,467 Å и 2,002 Å, соответственно. Такое увеличение межатомного расстояния в тиосульфатогруппе, находящейся в растворе, обусловлено гидратацией.

Исследование также показало, что вокруг  $S_2O_3^{2-}$ -иона координируется 12 молекул воды, по 3 молекулы  $H_2O$  на каждый атом кислорода и терминальный (концевой) атом серы. При этом в гидратированном  $S_2O_3^{2-}$ -ионе наблюдается асимметрия по прочности атомов кислорода и терминального атома серы с молекулами воды в первой гидратной оболочке. Водородные связи с атомами кислорода тиосульфатогруппы более прочны, чем с терминальным атомом серы, поэтому она действует как разрушитель структуры, тогда как атомы кислорода являются

структурообразователями, делая общую водородную связь сильнее вокруг  $S_2O_3^{2-}$ -иона, чем между молекулами  $H_2O$  в объеме раствора.

На рис. 1.4 представлена диаграмма Пурбе для системы  $S - H_2O$  [187]. Для того чтобы были видны области стабильности метастабильных частиц, таких как  $S_2O_3^{2-}$ -ион,  $S_4O_6^{2-}$ -ион,  $SO_3^{2-}$ -ион и других, на диаграмме не показаны области стабильности  $SO_4^{2-}$ -ионов и  $HSO_4^-$ -ионов. Из диаграммы следует, что  $S_2O_3^{2-}$ -ион термодинамически стабилен только в узкой области значений окислительно-восстановительных потенциалов. Окисление  $S_2O_3^{2-}$ -иона приводит к образованию  $S_4O_6^{2-}$ -ионов и  $SO_3^{2-}$ -ионов, а восстановление до  $HS^-$ -ионов и элементарной серы в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала [187]. Область метастабильной устойчивости  $S_2O_3^{2-}$ -иона в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах (pH 5-13) располагается между полями существования элементарной серы и  $SO_3^{2-}$ -ионов [188]. В кислых растворах  $S_2O_3^{2-}$ -ионы диспропорционируют на  $SO_3^{2-}$ -ион и элементарную серу.

Расчет силовых констант свидетельствует, что в  $S_2O_3^{2-}$ -ионе самой слабой связью является связь  $S - S$ , поэтому его разложение при изменении внешних условий, по всей видимости, начинается с разрыва этой связи [189].

Растворы тиосульфатов щелочных металлов практически не подвергаются гидролизу и в зависимости от концентрации имеют нейтральную или слабощелочную реакцию [190].

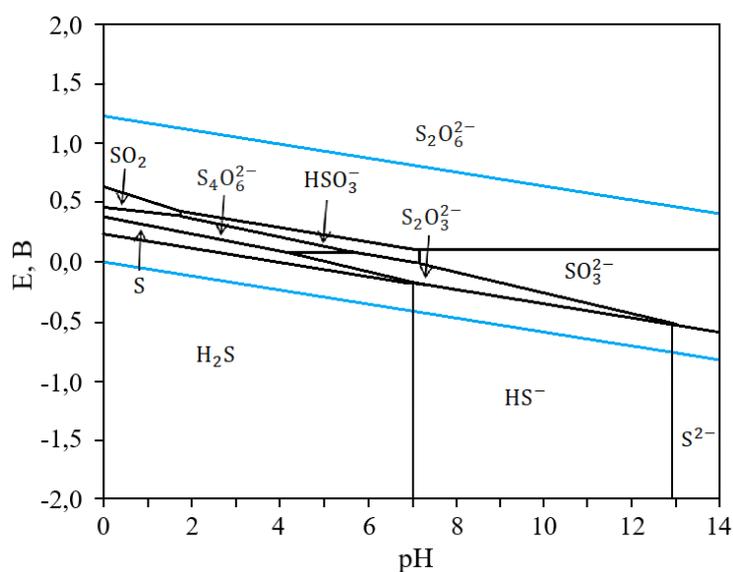


Рисунок 1.4 – Диаграмма Пурбе для системы  $S - H_2O$  при 298,15 К [187].

В работе [191] было показано, что электронный спектр поглощения водных растворов  $Na_2S_2O_3$  с концентрацией  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  М в области от 190 до 300 нм состоит из

трех полос (каждая полоса обозначена авторами как *A*, *B*, *C*). Для полосы *A* характерен пик при 240 нм, что можно отнести к  $\pi^* \leftarrow n$  переходу на атоме серы  $S_2O_3^{2-}$ -иона. Полоса *B* образуется благодаря переносу заряда с  $S_2O_3^{2-}$ -иона на молекулы растворителя и имеет пик поглощения при 215 нм (СТТС-полоса). Полоса *C* относится к разрешенному  $\pi^* \leftarrow n$  переходу на атомах кислорода  $S_2O_3^{2-}$ -иона.

В КР-спектрах водных растворов  $S_2O_3^{2-}$ -иона существует линейная зависимость между их концентрацией и интенсивностью или площадью пика при  $997 \text{ см}^{-1}$ , что может быть использовано для их количественного определения [192]. В таблице 1.4 приведены колебания  $S_2O_3^{2-}$ -иона в ИК- и КР-спектрах в водном растворе и в кристаллическом  $Na_2S_2O_3$  [192-195].

Таблица 1.4 – Колебания  $S_2O_3^{2-}$ -иона в ИК- и КР-спектрах,  $\text{см}^{-1}$ .

| $S_2O_3^{2-}$ (водн.) |            | $Na_2S_2O_3$ (крист.) |              | Отнесение колебаний |
|-----------------------|------------|-----------------------|--------------|---------------------|
| ИК-спектры            | КР-спектры | ИК-спектры            | КР-спектры   |                     |
| –                     | 332-336    | 335                   | 320          | $\rho_r(S-S-O)$     |
| –                     | 443-448    | 446                   | 430          | $\nu_s(S-S)$        |
| –                     | 533-535    | 555<br>535            | 529          | $\delta_{as}(SO_3)$ |
| –                     | 663-668    | 680<br>668            | 670<br>628   | $\delta_s(SO_3)$    |
| 996                   | 995-997    | 1002                  | 1015         | $\nu_s(SO_3)$       |
| 1114                  | 1122       | 1160<br>1130          | 1162<br>1116 | $\nu_{as}(SO_3)$    |

Изолированный  $S_2O_3^{2-}$ -ион в соответствии с точечной группой симметрии  $C_{3v}$  характеризуется следующим набором внутренних колебаний [196]:  $\gamma = 3A_1 + 3E$ , которые активны как в ИК-спектрах, так и в КР-спектрах.

Согласно работе [195], наиболее полезным для определения структуры кристаллических тиосульфатных соединений по ИК-спектрам является ассиметричное валентное колебание  $\nu_3(S-O)$ :  $> 1175 \text{ см}^{-1}$  ( $S$  – мостиковая);  $1175\text{--}1130 \text{ см}^{-1}$  ( $S$  – координированная);  $\sim 1130 \text{ см}^{-1}$  (ионная  $S_2O_3^{2-}$ );  $< 1130 \text{ см}^{-1}$  ( $O$  – координированная). Смещение симметричного валентного колебания  $\nu_1(S-O)$  выше  $1000 \text{ см}^{-1}$  указывает на координацию тиосульфатогруппы через атом серы, а смещение ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  указывает на координацию через атом кислорода.

*Фотохимия  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.* Интерес к фотохимии  $Na_2S_2O_3$  в водных растворах объясняется тем, что  $S_2O_3^{2-}$ -ионы являются не токсичными сульфидирующими реагентами, в присутствии которых фотохимически можно получать наночастицы сульфидов редких, цветных и благородных металлов [197-217]. Несмотря на перспективы применения тиосульфатных соединений для фотохимического синтеза неорганических полупроводниковых наночастиц, фотохимия  $S_2O_3^{2-}$ -ионов до сих пор точно не известна. Рассматриваемые в вышеуказанных работах механизмы фотохимических реакций  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, приводящие к образованию сульфидов металлов являются гипотетическими, без подтверждения интермедиатов квантово-химическими расчетами.

В литературе имеется несколько работ, посвященных изучению фотолиза и радиолиза  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах [191, 218-222] с противоречивыми результатами. В работах [191, 218-220, 222] показано, что возбуждение  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в области CTTS-полосы приводит к фотоионизации с образованием гидратированного электрона ( $e_{aq}^-$ ):



Согласно [218, 222], полоса поглощения анион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  имеет максимум в области 375 нм ( $\epsilon_{375 \text{ нм}} = 1720 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [41]), который после образования способен давать  $S_4O_6^{2-}$ -ионы по реакции [41]:



Предложенная еще одна реакция расходования анион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  предполагает его взаимодействие с  $S_2O_3^{2-}$ -ионом [221]:



Мономолекулярный распад  $S_2O_3^{\bullet-}$  может являться одним из возможных путей образования элементарной серы [223].



Автором [221] было сделано предположение, что поглощение при 375 нм принадлежит не анион-радикалу  $S_2O_3^{\bullet-}$ , а анион-радикалу  $\bullet S_4O_6^{3-}$ , в то время как авторы [222] считают, что анион-радикалы  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  имеют максимумы поглощения при 370 нм и 420 нм соответственно.

Образование  $e_{aq}^-$  усложняет схему взаимодействия из-за его реакции с  $S_2O_3^{2-}$ -ионом [222, 224, 225]:



Влияние кислорода на распад  $S_2O_3^{\bullet-}$  отмечается в работе [218].

Помимо реакции фотоионизации (1.1) существует еще один канал фотовозбуждения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, приводящий к образованию промежуточного поглощения в области 280 нм. Основываясь на результатах экспериментов по импульсному фотолизу, это поглощение было отнесено к образованию анион-радикала  $S_2O_2^{\bullet-}$  [218]:



Однако в работе [219] на основе экспериментов ЭПР со спиновыми ловушками второй процесс фотовозбуждения был охарактеризован как процесс фотодиссоциации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, проходящий по реакции:



Согласно [219], возбуждение  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в области СТТС-полосы (полоса B) приводит к фотоионизации (1.18), а возбуждение в области  $\pi^* \leftarrow n$ -полосы (полоса A) вызывает фотодиссоциацию (1.24).

Промежуточное поглощение в области 280 нм может частично принадлежать как анион-радикалам  $S^{\bullet-}$ , так и  $SO_3^{\bullet-}$ . Известно, что сульфитный радикал имеет полосу поглощения с максимумом в области 250 нм ( $\epsilon_{250 \text{ нм}} = 1380 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [226]). В присутствии растворенного кислорода  $SO_3^{\bullet-}$  может образовывать анион-радикал  $SO_5^{\bullet-}$ , который имеет широкую полосу поглощения с максимумом при 260 нм ( $\epsilon_{260 \text{ нм}} = 1030 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [226]:



Спектр анион-радикала  $S^{\bullet-}$  в литературе не приводится. В присутствии растворенного кислорода  $S^{\bullet-}$  может с ним образовывать анион-радикал  $SO_2^{\bullet-}$ , который имеет полосу поглощения с максимумом при 255 нм ( $\epsilon_{255 \text{ нм}} = 1770 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [226]):



Анион-радикал  $S^{\bullet-}$  в водных растворах находится в равновесии с радикалом  $HS^{\bullet}$  [227]:



При этом в нейтральных растворах доминирует анион-радикал  $S^{\bullet-}$  [228]. Рекомбинация радикалов  $HS^{\bullet}$  приводит к образованию элементарной серы и  $H_2S$  [228]:



Следовательно, в результате фотолиза  $S_2O_3^{2-}$ -ионов может образовываться большое количество серосодержащих радикалов, которые поглощают в диапазоне от 250 до 300 нм.

Конечными продуктами фотораспада  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах являются элементарная сера,  $SO_3^{2-}$ -ионы,  $SO_4^{2-}$ -ионы,  $S_4O_6^{2-}$ -ионы и  $H_2S$  [191, 218, 223, 229].

Образующиеся при фотолизе  $S_2O_3^{2-}$ -ионов конечные продукты подобны тем, которые образуются при кислотном разложении  $Na_2S_2O_3$  в водных растворах, что указывает на некоторое сходство протекающих реакций. Разложение  $Na_2S_2O_3$  в кислотной среде является способом получения гидрофильных золей серы (так называемых золь Раффо) [230-232]. Они состоят из элементарной серы  $S_n$  ( $n = 6-14$ , в основном  $S_8$ ),  $H_2S$ ,  $SO_2$  и длинноцепочечных политионатов, образующих мицеллы, в которых растворены молекулы  $S_n$  [231].

Золь образуется в результате самопроизвольного разложения первичного продукта тиосерной кислоты ( $H_2S_2O_3$ ) в кислых растворах [232]:



Предполагается следующий механизм образования золь Раффо [232]. Хотя  $S_2O_3^{2-}$ -ион стабилен в воде, его протонированная форма может подвергаться атаке более нуклеофильного аниона, что приводит к росту цепочки из атомов серы:



Этот процесс продолжается до образования длинноцепочечных моносulfат-анионов  $HS_nSO_3^-$  ( $n > 5$ ), из которых образуются циклы из атомов серы и высшие политионаты:



Реакции (1.33-1.37) обратимы. При  $\text{pH} > 7$  элементарная сера растворяется в водных растворах  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов, что приводит к образованию  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов [232].

*Выводы по разделу.* Согласно диаграмме Пурбе для системы  $\text{S} - \text{H}_2\text{O}$   $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы являются метастабильными из-за их высокой способности участвовать в окислительно-восстановительных реакциях при всех значениях  $\text{pH}$ . Воздействие ионизирующего и УФ-излучения на водные растворы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов приводит к их фотолизу с образованием элементарной серы,  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов и  $\text{H}_2\text{S}$ . Имеющиеся в литературе сведения о фотохимии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов немногочисленны и механизм их фотораспада до сих пор точно не понятен. Очевидно, что отсутствие этой информации не позволяет эффективно регулировать процесс фотохимического синтеза неорганических полупроводниковых наночастиц, имеющих потенциальные возможности применения в оптоэлектронике, фотовольтаике, медицине и катализе [58-62].

### 1.6 Выводы по первой главе

1. Существенное значение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  имеет как катализатор гидрирования и как носитель  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Кроме этого, использование  $\text{Re}_2\text{S}_7$  возможно в качестве присадки к минеральным смазочным материалам или для получения  $\text{ReS}_2$ .

2. Известен только один подход в синтезе  $\text{Re}_2\text{S}_7$  – химический, который осуществляется в сильноокислой среде при добавлении к водорастворимому перренату сульфидирующего реагента ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ).

3. Для синтеза нанокolloидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , используемого в медицине в качестве носителя  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , применяется нетоксичный  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . К нему предъявляются требования по дисперсности и длительному хранению. Предлагаемые варианты тиосульфатного способа получения нанокolloидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в кислой среде многостадийны и включают стадии очистки от продуктов реакции, что усложняет и удлиняет процесс его синтеза.

4. Изучение структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с привлечением комплекса современных экспериментальных методов еще не закончено. Предложенные модели его структур обсуждаются в литературе. Однако очевидно, что из-за наличия в структуре  $\text{Re}_2\text{S}_7$  полисульфидных групп он относится к классу аморфных полихальгенидов, а точнее – аморфных полисульфидов, в которых также присутствует сульфидная сера. Информации о свойствах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в литературе крайне мало.

5. Предшественниками  $\text{Re}_2\text{S}_7$  являются тиоперренаты, которые образуются в водных растворах в широком интервале pH через последовательное замещение атомов кислорода в перренат-ионах на атомы серы. Образующийся высоконасыщенный тетраиоперренат-ион неустойчив, особенно в кислой среде. Его распад сопровождается понижением степени окисления рения и появлением полисульфид-ионов, что способствует формированию аморфной структуры  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Информации о свойствах тиоперренатов и их применении в литературе еще меньше, чем о свойствах и применении  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

6. Фотохимия  $\text{ReO}_4^-$ -ионов и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов изучена плохо, имеющиеся в литературе сведения в основном касаются спектральных характеристик интермедиатов и идентификации конечных продуктов фотолиза. Синтез сульфидов редких, цветных и благородных металлов при УФ-облучении водных растворов их тиосульфатных соединений указывает на возможность получения тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

В связи со всем вышеизложенным актуальным является разработка нового способа синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , который позволял бы обойтись без дополнительных стадий очистки и осуществлялся в нейтральной среде. С этой точки зрения наиболее применима фотохимическая реакция, в которой в качестве реагента используются кванты излучения, поток которых легко регулировать.

Для создания фотохимического способа синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  необходимо провести исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Именно этому и посвящена данная диссертационная работа.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Реагенты, приготовление растворов и образцов

Перренат натрия получали из порошка рения марки Re-0 (ТУ 48-4-195-87) через рениевую кислоту, которую синтезировали по реакции:



Использовали 30 % раствор пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (х.ч.). К образовавшемуся раствору  $\text{HReO}_4$  добавляли расчетное количество  $\text{NaOH}$ . Полученный раствор  $\text{NaReO}_4$  упаривали, охлаждали и добавляли этиловый спирт для высаливания кристаллов  $\text{NaReO}_4$ . Образующийся  $\text{NaReO}_4$  отфильтровывали. Синтезированный  $\text{NaReO}_4$  сушили в вакуумном эксикаторе над безводным хлоридом кальция.

При фотохимическом синтезе тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  использовали тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.).

Для изучения фотолиза тиосульфата натрия или тиосульфатов в присутствии перренатов в стационарных условиях, а также для синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  фотохимическим способом, растворы, содержащие  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , помещали под УФ-лампу и облучали при комнатной температуре.

Эксперименты проводили как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Для получения только кислородсодержащих растворов в процессе фотолиза пропускали через фотолит технический кислород первого сорта (ГОСТ 5583-78). Для удаления воздуха при проведении фотолиза в анаэробных условиях через фотолит пропускали аргон высшего сорта (ГОСТ 10157-2016).

Для создания определенного значения pH использовали натрий-фосфатные буферные растворы. Их состав для приготовления pH в интервале от 4,8 до 8,0, получаемый прибавлением различных количеств гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия, приведен в справочнике [238].

В работе были синтезированы образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по известным из литературы способам. Их синтез осуществляли в солянокислой среде тиосульфатным способом по методике, описанной в [28], сульфидным и тиоацетамидным способами по методикам, описанным в [8]. Количество реагентов для получения образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  брали столько, чтобы получить 1 г каждого образца  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Для этого использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (Sigma-Aldrich). Данные образцы были

синтезированы для сравнения структуры и состава  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного фотохимически, с образцами  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученными тиосульфатным, сульфидным или тиацетамидным способами.

## 2.2 Установка лазерного импульсного фотолиза

Для изучения первичных фотохимических процессов использовали метод лазерного импульсного фотолиза. Эксперименты были выполнены совместно с сотрудниками лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского (ИХКГ) СО РАН, г. Новосибирск (заведующий – д.ф.-м.н. Е.М. Глебов). Установка создана В.Ф. Плюсниним и В.П. Гривиним. В качестве источника возбуждающего света использовали Nd:YAG-лазер (Lotis ТП, Беларусь). Возбуждение осуществляли излучением четвертой гармоники (266 нм). Длительность лазерного импульса составляла 5-6 нс, энергия лазерных импульсов варьировалась в пределах 1-20 мДж. Энергия лазерного импульса измерялась с помощью измерителя мощности света SOLO 2 (Gentec) с фотодиодной головкой PH100-SiUV. Схема установки лазерного импульсного фотолиза показана на рис. 2.1.

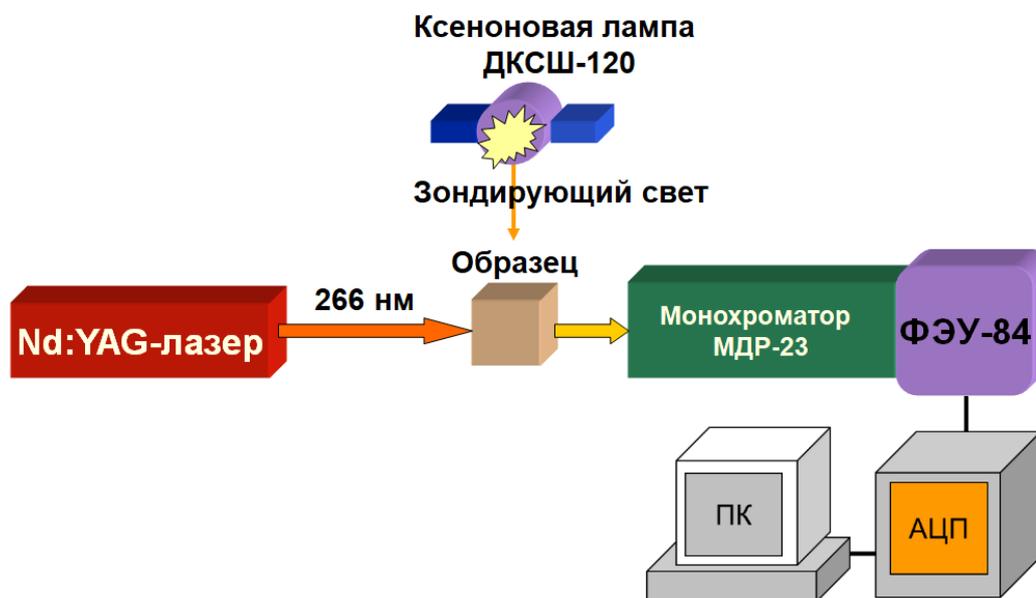


Рисунок 2.1 – Схема установки лазерного импульсного фотолиза

В качестве зондирующего источника использовали импульсный источник света на основе ксеноновой лампы ДКСШ-150 [239]. Прошедший через образец зондирующий свет анализируется монохроматором МДР-23 и преобразуется в электрический сигнал фотоумножителем ФЭУ-84. Сигнал с ФЭУ поступает на широкополосный

неперегружающийся усилитель, где непосредственно перед лазерным импульсом величина компенсации сигнала от зондирующего источника запоминается схемой выборки-хранения усилителя и измеряется встроенным АЦП. Далее сигнал промежуточного поглощения усиливается (до 256 раз) и регистрируется аналого-цифровым регистратором с памятью на 1024 отсчета. После регистрации, выставляется сигнал запроса обслуживания на магистраль КАМАК [240].

Временное разрешение регистрирующей системы определяется электроникой и составляет 50 нс. Снятие спектра промежуточного поглощения осуществляется по точкам при изменении длины волны зондирующего света в интервале от 300 до 760 нм. Минимальная регистрируемая оптическая плотность составляет 0,001. В экспериментах применяли кювету с длиной оптического пути 10 мм.

Программное обеспечение установки позволяет осуществлять управление экспериментом, накапливать и усреднять кинетические кривые, а также проводить первичную аппроксимацию экспериментальных данных в рамках выбранной простой модели методом наименьших квадратов: кривыми первого и второго порядка, суммой двух экспонент и смешанным первым и вторым порядком (программа ANALYSYS).

Для анализа более сложных кинетических кривых использовалась программа RUNGE, написанная Ю.В. Ивановым. Программа позволяет решать заданную пользователем систему дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты 4-го порядка с заданными константами скорости реакций и визуально сравнивать решение с экспериментальной кривой.

Для автоматического построения спектров промежуточного поглощения по кинетическим кривым на разных длинах волн используется программа SPECTRA ANALYZER. Данное программное обеспечение позволяет записывать выходные данные в удобном для дальнейшей обработки формате ASCII.

### **2.3 Источники УФ-излучения, применяемые при стационарном фотолизе и их актинометрия**

В качестве источников УФ-излучения при стационарном фотолизе использовали эксимерные разрядные лампы производства Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия) на молекулах KrBr, KrCl и XeBr с максимумами излучения 207 нм, 222 нм и 283 нм, соответственно. Кроме этого, использовали ртутно-кварцевую

лампу низкого давления (БУВ). Спектры ртутной и эксимерных ламп приведены в работе [241].

Величину энергетического потока лампы определяли с помощью жидкофазного ферриоксалатного актинометра, который обладает высокой чувствительностью и может быть применен в области от 205 до 365 нм [242]. Эксперименты по измерению оптической плотности повторяли по 3 раза для достижения минимальной ошибки измерений и проверки воспроизводимости результатов.

В качестве приемника излучения использовали ферриоксалатный актинометр: 0,006 М раствор триоксалатоферрата (III) калия  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  в 0,1 М серной кислоте. В качестве объекта облучения использовался актинометрический раствор объемом 10 мл, помещенный в кювету с длиной 30 мм, шириной 19 мм и высотой 32 мм, что соответствовало облучаемому слою толщиной  $\sim 17,5$  мм.

Актинометрический раствор устанавливали под лампой на место, используемое для облучения исследуемых образцов, и экспонировали спектром лампы в течение 2 мин. Дальнейшие операции актинометрии выполняли по известной методике [241].

Поглощение облученного актинометрического раствора определяли на спектрофотометре Evolution 600 при 405 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Далее рассчитывали среднюю скорость образования ионов двухвалентного железа  $Fe^{2+}$  в полной толщине актинометрического раствора с площадью облучения  $1 \text{ см}^2$ . Скорость выражали в единицах, имеющих размерность  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

По результатам актинометрии определяли интенсивность и квантовый поток полного спектра излучения используемых ламп. Интенсивность облучения  $I_0$  вычисляли по формуле:

$$I_0 = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\varphi_{\lambda} \cdot t}, \quad (2.2)$$

где  $t$  - время облучения, с;  $\varphi_{\lambda}$  - квантовый выход образования  $Fe^{2+}$  в актинометре;  $n_{Fe^{2+}}$  - число ионов  $Fe^{2+}$ , образовавшихся при фотолизе в актинометре.

Расчеты интенсивности потоков используемых в работе источников излучения для исследования проб объемом 10 мл представлены в таблице 2.1. Этими величинами пользовались в дальнейшем при расчете кинетических параметров фотолиза.

Таблица 2.1 – Интенсивности потока фотонов используемых для фотолиза источников излучения для объема пробы 10 мл.

| Источник излучения    | Интенсивность потока, фотонов/(см <sup>2</sup> ·с) |
|-----------------------|--|
| Эксимерная лампа KrBr | $4,1 \times 10^{15}$                               |
| Эксимерная лампа KrCl | $6,9 \times 10^{15}$                               |
| Эксимерная лампа XeBr | $9,9 \times 10^{15}$                               |
| Ртутная лампа БУВ     | $21,3 \times 10^{15}$                              |

Для идентификации продуктов фотолиза использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию. В этом случае использовали эксимерную лампу KrCl, которой облучали растворы объемом 250 мл.

## 2.4. Физико-химические

### и квантово-химические методы исследований

#### Физико-химические методы исследования в растворах.

Электронные спектры поглощения водных растворов исходных реагентов и их смесей, а также продуктов фотолиза регистрировали на спектрофотометре Evolution 600 в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Величину pH измеряли на иономере inoLab pH/Ion 740 WTW с использованием комбинированного электрода Sentix 81, заполненного 3 М раствором хлорида калия. Иономер калибровали с использованием буферных калибровочных растворов со значениями pH растворов 1,65; 4,01; 6,86 и 9,18.

Идентификацию продуктов фотолиза в водных растворах осуществляли с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1260 с диодно-матричным УФ-детектором в изократическом режиме. Использовали колонку Zorbax Eclipse Plus C18 4,6×150 мм с размером зерен 3,5 мкм, термостатированную при температуре 298 К. Тетрабутилгидроксид аммония (ТБГА) был использован в качестве ион-парного реагента. Элюентом служила смесь ацетонитрил:водный раствор ТБГА в соотношении 25:75. Применяли водный раствор ТБГА с концентрацией 0,007 М, который нейтрализовали уксусной кислотой до pH=5,1. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,5 мл/мин. Детектирование проводили при длине волны 230 нм. Перед анализом пробы фильтровали через шприцевые мембранные фильтры WHATMAN Anotop с размером пор 0,1 мкм.

Для идентификации образующихся продуктов фотолиза методом ВЭЖХ использовали время выхода пика, которое сравнивали с временем выхода пика у эталонных веществ. В качестве эталонных веществ использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  и  $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ , синтезированные как указано в работах [244, 245], а также  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Aldrich).

ИК-спектры водных растворов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне  $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на приставке НПВО.

Размер (гидродинамический диаметр) и распределение частиц, а также их  $\zeta$ -потенциал в фотолите определяли с помощью анализатора DelsaMax PRO, в котором для определения размера частиц используется динамическое рассеяние света (Dynamic Light Scattering, DLS), а для определения электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциал) используется фазовый анализ рассеяния света (Phase Analysis Light Scatter, PALS). Все измерения проводили при температуре 298 К, угол рассеяния составлял  $90^\circ$ . Перед измерением в режиме DLS фотолит разбавляли в 25 раз, так как детектирование частиц под углом рассеяния  $90^\circ$  используется только для разбавленных образцов. Измерения в режиме PALS проводили без разбавления образца, чтобы избежать любых изменений в распределении размеров частиц или в заряде поверхности. Измерения в режиме DLS проводили в полистирольной кювете, а в режиме PALS проводили в проточной кювете.

Для воспроизводимости результатов распределения частиц в каждом растворе рассеяние света измеряли не менее трех раз с 10 накоплениями при каждом измерении. Таким образом, представленные в главе 3 данные гидродинамических диаметров являются средним арифметическим 30-40 измерений. Экспериментальные значения  $\zeta$ -потенциала являются усредненными значениями трех измерений, каждое из которых было получено в результате накопления сигнала в течение 15 с.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) растворов были получены на спектрометре LabRAM HR Evolution, Horiba с возбуждением линией  $632,8\text{ нм}$  He-Ne лазера. Измерения были выполнены со спектральным разрешением  $0,6\text{ см}^{-1}$ .

#### Физико-химические методы исследования твердофазных образцов.

Для выделения твердофазных продуктов фотолиза из раствора использовали центрифугу Allegra 64R (26200 об/мин).

ИК-спектры поглощения или отражения снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы прессовали или перетирали с бромидом калия.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре D8 DISCOVER  $\text{CuK}\alpha$  - излучение ( $\lambda = 0,154056\text{ нм}$ ).

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом  $\text{AlK}\alpha$  (1486,74 эВ)).

Размеры частиц и морфология полученного фотохимическим способом коллоидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были изучены методами электронной спектроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 и сканирующем электронном микроскопе JEOL 6000, обладающих возможностью осуществлять спектральное картирование и анализ элементного состава в отдельных точках.

Для анализа на микроскопе JEOL JEM-2100 каплю светочувствительного раствора наносили на формваровую подложку и облучали УФ-излучением. После облучения подложку промывали водой и сушили под лампой накаливания. В случае анализа на микроскопе JEOL 6000 исследуемый порошок насыпали на токопроводящий углеродный двухсторонний скотч.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ( $\nu \sim 9,4\text{ ГГц}$ ) SpinScan X (ADANI) в интервале магнитных полей от 50 до 550 мТ при амплитуде модуляции 0,3 мТ и мощностью 0,3 мВт.

Термогравиметрические исследования проводили на ТГ/ДСК/ДТА термоанализаторе SDT Q600. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

#### Масс-спектральный анализ, образующихся при фотолизе газов.

Идентификацию образующихся газообразных соединений при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или смесь  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage. Накопление образующихся при фотолизе газообразных соединений осуществляли на проточной установке. Для этого через водный раствор, находящийся в кварцевой круглодонной колбе, пропускали воздух со скоростью  $\sim 2\text{ мл/мин}$  в течение 4 ч. Источник УФ-излучения располагался в 2 см от внешней поверхности колбы. После отключения источника УФ-излучения скорость подачи воздуха увеличивали до

20 мл/мин и пропускали воздух в течение 30 мин. Воздух подавался воздушным компрессором Jebo Sonic 288 и перед тем как, попасть в кварцевую круглодонную колбу с облучаемым раствором, барботировался через две склянки Дрекслея, содержащие водный раствор NaOH. Прошедший через фотолит воздух собирали в мешок из полиэтилена высокого давления с невозвратным клапаном объемом 2 л, после чего его отправляли на масс-спектральный анализ. Собранный газ из полиэтиленового мешка через двойную систему напуска подавали в масс-спектрометр и регистрировали масс-спектры, которые обрабатывали в программе Isodat.

#### Квантово-химические методы исследования.

Квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения серосодержащих анионов и анион-радикалов проводили с использованием двух пакетов программ ORCA 4.2.1 [246] и Gaussian 16 [247]. Для визуализации результатов расчетов использовали программу ChemCraft. Используемый функционал: чистый - BP86 [248], гибридный - B3LYP [249, 250], B3PW91 [251] и M06 [252], дальнедействующий - CAMB3LYP [253] и дисперсно-скорректированный - WB97X-D3 [254] рассматривались вместе с базисом def2-TZVP [255] в ORCA и стандартным базисом 6-311G++(d,p) в Gaussian 16. Кроме того, в ORCA использовался функционал B2PLYP [256] вместе с базисом def2-TZVP/C [257]. Оптимизацию геометрии соединений в синглетном основном состоянии для ионов и в дублетном основном состоянии для анион-радикалов проводили с использованием ограниченного (R-) и неограниченного (U-) подходов DFT. Сетка ДПФ, критерии сходимости для процедуры самосогласования и для оптимизации геометрии были установлены «по умолчанию». Ограничения по симметрии в расчетах не применялись.

На основе оптимизированного геометрического строения в соответствующем электронном состоянии рассматриваемых соединений были выполнены одноточечные расчеты TD-DFT для получения энергий вертикальных электронных переходов. В качестве сравнения электронные переходы CIS и CASSCF были рассчитаны на основе оптимизированных структур, полученных с использованием подхода Хартри-Фока. В CASSCF рассматривалось несколько различных активных пространств: (2, 4), (4, 4), (4, 6), (6, 6) для ионов и (3, 4), (3, 6), (5, 6), (5, 8) для ион-радикалов. Дополнительно рассчитывались спектры поглощения в ORCA с учетом усреднения по всем рассмотренным состояниям CASSCF, а также рассчитывались спектры поглощения с

учетом поправки MP2. LR-CPCM [258, 259] был включен во все расчеты для учета неявной модели растворителя - вода.

## 2.5 Методики количественного анализа продуктов фотолиза

### 2.5.1 Количественное определение рения в растворах до и после фотолиза

Количественное определение рения проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo с использованием стандартного многоэлементного раствора МЭС-4 (ООО НПП «СКАТ») и нитрата скандия в качестве внутреннего стандарта.

После УФ-облучения водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в растворе образуются тиоперренаты натрия и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Тиоперренаты натрия хорошо растворимы в воде, а  $\text{Re}_2\text{S}_7$  находится в водорастворимом коллоидном состоянии. Для того, чтобы определить содержание рения в растворе после фотолиза, необходимо было предварительно разделить водорастворимые ренийсодержащие продукты фотолиза (тиоперренаты и коллоидный  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ) и  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, не вступившие в фотохимическую реакцию.

Известно, что с увеличением в растворе значений pH  $\text{ReO}_4^-$ -ионы плохо адсорбируются на поверхности оксидов металлов [260]. В связи с этим были проведены предварительные эксперименты по разделению  $\text{ReO}_4^-$ -ионов и водорастворимых продуктов фотолиза на различных оксидах. В качестве сорбентов были изучены оксиды алюминия, магния, кальция, никеля, кремния, циркония, иттрия, кадмия, свинца, олова и церия.

Наилучшие результаты по одновременной адсорбции тиоперренатов и коллоидного  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были достигнуты на оксиде никеля (III) ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) из нейтральных и слабокислых (pH не ниже 5) водных растворов.

При определении квантового выхода фотолиза по рению пробоподготовка перед атомно-эмиссионным анализом заключалась в следующем. Раствор, содержащий 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 0,008 М  $\text{NaReO}_4$ , объемом 10 мл помещали в кювету с длиной 30 мм, высотой 32 мм и шириной 19 мм. Экспонировали раствор спектром лампы в течение 3 ч, контролируя его объем. После облучения фотолит переносили в стакан на 50 мл и, тщательно промывая кювету, доводили объем раствора в стакане до 25 мл. Затем в

стакан с раствором добавляли 1,5 г порошка  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Периодически суспензию перемешивали и в течение 30 мин коричневый раствор фотолита обесцвечивался. Порошок  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  с адсорбированными на нем тиоперренат-ионами и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывая его водой по 10 мл. Раствор и промывные воды собирали в мерной колбе на 50 мл. Доводили водой до метки и отправляли раствор на атомно-эмиссионный анализ.

В холостом опыте адсорбция рения в виде  $\text{ReO}_4^-$ -ионов на  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  в среднем из трех опытов составила 2 %. Это значение учитывали при вычислении квантового выхода фотолиза.

### 2.5.2 Определение рения и серы в образцах $\text{Re}_2\text{S}_7$

Содержание Re и серы в образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных фотохимическим, сульфидным, тиоацетамидным или тиосульфатным способами, определяли атомно-эмиссионным анализом.

*Ход определения содержания Re и S в  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .* Пробы для определения рения и серы в образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  готовили следующим образом. После получения и сушки в вакуумном эксикаторе из всех образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  экстрагировали серу, пятикратно обрабатывая их по 10 мл толуола, при комнатной температуре. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме.

Далее навески полученных образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  массой от 30 до 50 мг переносили в термостойкий стакан объемом 50 мл, добавляли 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 мл 25 % раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и порциями по 0,5 мл 30 % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4-5 порций). Накрывали стакан часовым стеклом и нагревали раствор на водяной бане до полного растворения навески  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Для этого требовалось не более 20 мин. Затем выдерживали раствор еще ~ 20 мин для полного удаления избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  к пробе  $\text{Re}_2\text{S}_7$  происходит незначительное вскипание, раствор сначала становится темно-коричневым и затем обесцвечивается. При растворении  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в аммиачной среде в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает химическая реакция:



После удаления избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  полученный раствор переносили в мерную колбу на 25 мл и, обмывая водой реакционный стакан, доводили объем в колбе до метки и отправляли на атомно-эмиссионный анализ.

### 2.5.3 Определение концентрации $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах

В ИК-спектрах водных растворов  $Na_2S_2O_3$  в диапазоне от 900 до 1200  $cm^{-1}$  присутствуют валентные колебания группы  $SO_3$  – симметричные ( $\nu_s$ ) при 996  $cm^{-1}$  и антисимметричные ( $\nu_{as}$ ) при 1114  $cm^{-1}$  [194]. Предварительные эксперименты показали, что при фотолизе водных растворов, содержащих ионы  $S_2O_3^{2-}$  и  $ReO_4^-$ , происходит накопление ионов  $SO_4^{2-}$ , которые поглощают в области  $\sim 1105$   $cm^{-1}$  и тем самым накладываются на колебания  $\nu_{as}$  ионов  $S_2O_3^{2-}$ . В связи с этим в качестве аналитической полосы для определения содержания  $S_2O_3^{2-}$  в фотолитах была использована полоса поглощения колебаний  $\nu_s$  при 996  $cm^{-1}$  (рис. 2.2).

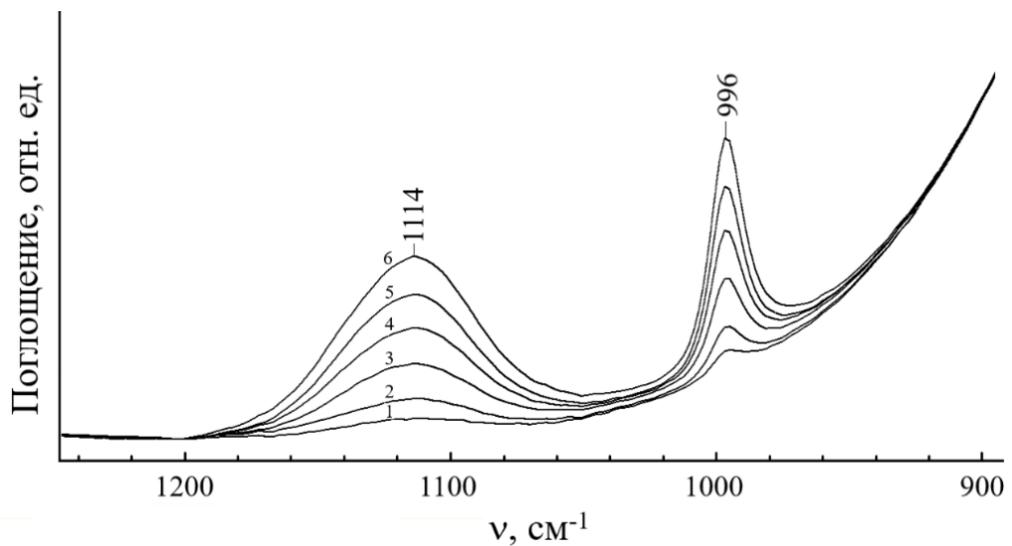


Рисунок 2.2 – ИК-спектры НПВО водных растворов  $Na_2S_2O_3$  с концентрацией: 1 – 0,025 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,1 М; 4 – 0,15 М; 5 – 0,2 М; 6 – 0,25 М.

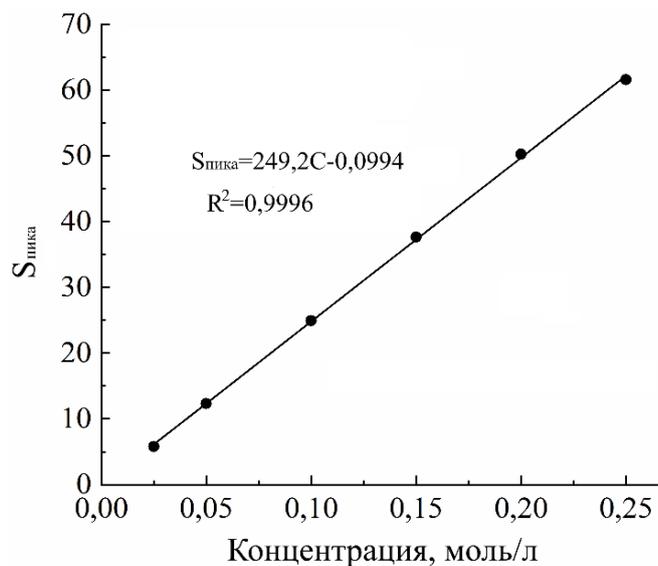


Рисунок 2.3 – Градуировочный график для определения концентрации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов с использованием ИК-спектров НПВО

На рис. 2.3 представлена градуировочная зависимость концентрации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов от площади пика ( $S_{\text{пика}}$ ) в ИК-спектре НПВО, измеренного в интервале от 981 до 1008  $\text{см}^{-1}$ . Приведенные значения  $S_{\text{пика}}$  для каждой концентрации являются средним арифметическим из трех независимых определений.

Как видно из рисунка 2.3, график линеен в диапазоне концентраций  $S_2O_3^{2-}$  в водном растворе от 0,025 М до 0,25 М и описывается уравнением:  $S_{\text{пика}} = 249,2C - 0,0155$ , где  $C$  – концентрация ионов  $S_2O_3^{2-}$ . Коэффициент корреляции  $R^2 = 0,9996$ .

## 2.6 Методология исследований

Структурно-методологическая схема исследования фотондуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и/или  $\text{Na}_2S_2O_3$ , представлена на рис. 2.4.

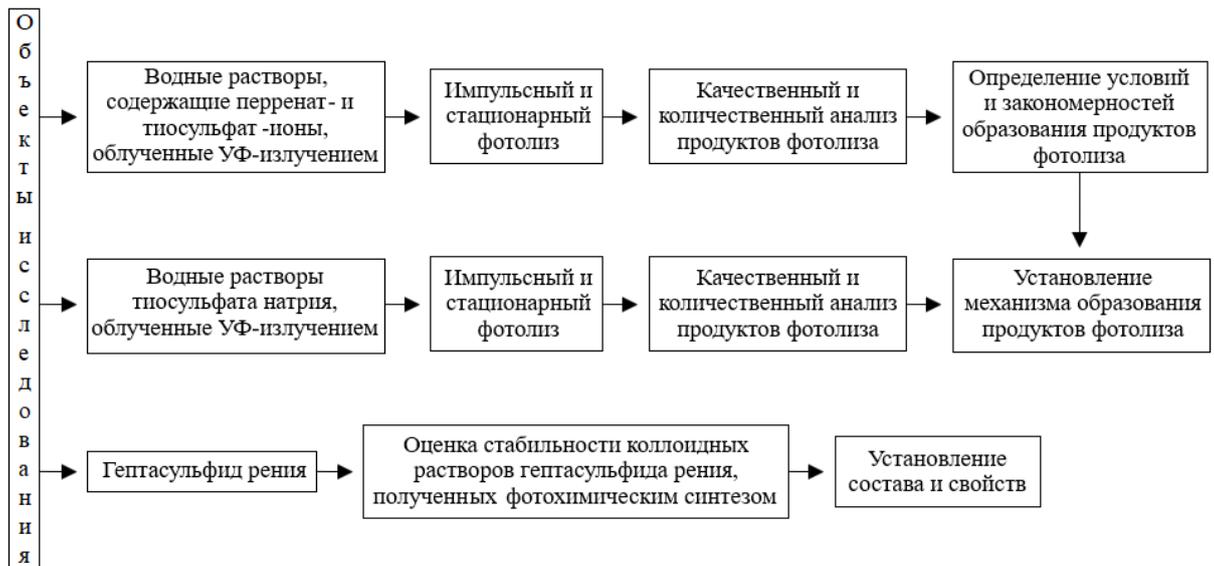


Рисунок 2.4 – Структурно-методологическая схема диссертационного исследования

В основу диссертационного исследования положена гипотеза о том, что при УФ-облучении нейтральных водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2S_2O_3$ , образуются серосодержащие продукты рения.

Объектами исследования выступали водные растворы, содержащие  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2S_2O_3$ ; водные растворы  $\text{Na}_2S_2O_3$ , а также  $\text{Re}_2S_7$ . Методология исследования включает в себя исследование фотоиндуцированных превращений в водных растворах  $\text{NaReO}_4$  и/или  $\text{Na}_2S_2O_3$ , а также оценку стабильности нанокolloидного  $\text{Re}_2S_7$ , установление его состава и свойств.

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ $\text{NaReO}_4$ И $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Предварительно было установлено, что смеси растворов, содержащие  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , подвергаются фотолизу, только если в растворе содержится избыток  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Также было обнаружено, что заметное влияние на процесс фотолиза оказывает кислород воздуха и только в воздушно-насыщенных растворах возникает интенсивная окраска, обусловленная продуктами фотолиза. Поэтому в дальнейших исследованиях осуществляли УФ-облучение воздушно-насыщенных водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Результаты данной главы опубликованы в работах [261-263].

#### 3.1 Фотолиз водных растворов, содержащих $\text{NaReO}_4$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Для спектрофотометрических исследований общий объем облучаемого раствора составлял 2 мл. Для его приготовления смешивали по 1 мл водных растворов  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

На рис. 3.1 представлен электронный спектр раствора, содержащего 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который имеет поглощение с  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 210$  нм. После УФ-облучения в спектре исходный пик раздваивается и возникают поглощения при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 198$  нм и при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 212$  нм. Согласно работе [191] поглощение при  $\sim 198$  нм соответствует  $n \rightarrow \pi^*$  переходу, вовлекающему несвязанные электроны на атомах кислорода иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , а поглощение при  $\sim 212$  нм соответствует переносу заряда с иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  на растворитель.

С увеличением времени УФ-облучения интенсивность этих поглощений снижается, что указывает на уменьшение концентрации иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в фотолите, при этом раствор приобретает желтую окраску, а в электронном спектре появляется поглощение с  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 300$  нм (рисунок 3.1, *кривые 2-4*). Для идентификации продуктов фотолиза, имеющих поглощение при  $\sim 300$  нм, был исследован фотолиз водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,001 М. Условия его фотолиза были идентичны условиям фотолиза раствора, содержащего 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

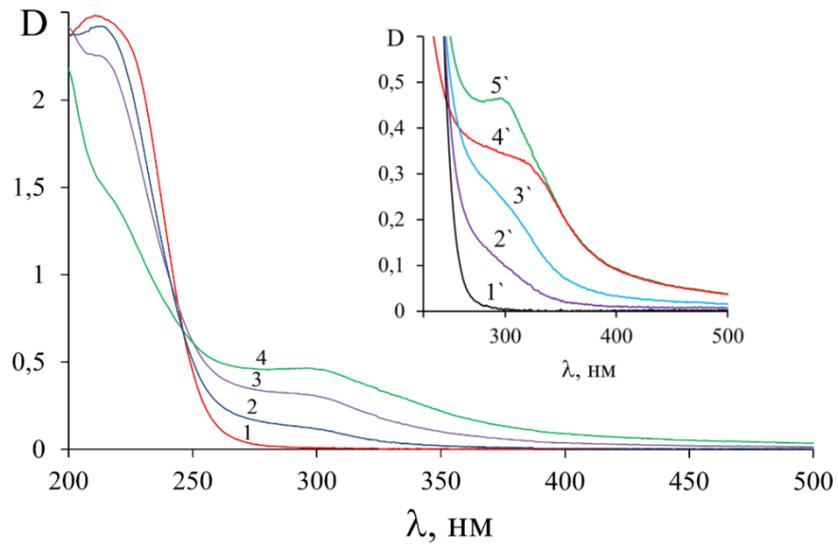


Рисунок 3.1 – Электронные спектры смеси водных растворов 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при различном времени УФ-облучения лампой  $\text{KrCl}$ : 1 – 0 мин; 2 – 1 мин; 3 – 2 мин; 4 – 4 мин. Вставка – электронные спектры водного раствора 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при различном времени УФ-облучения: 1' – 0 мин; 2' – 1 мин; 3' – 2 мин; 4' – 4 мин. 5' – электронный спектр раствора, содержащего 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , после 4 мин УФ-облучения. Естественное значение рН.

С увеличением времени фотолиза водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в электронном спектре происходит уменьшение интенсивности поглощения при  $\sim 198$  нм и при  $\sim 214$  нм, а также появления поглощения в области  $\sim 300$  нм (рисунок 3.1, вставка, кривые 2'-4'). Однако при этом в растворе визуально наблюдается появление коллоидной серы, и он не окрашивается в желтый цвет.

Сопоставление электронных спектров облученных в течение 4 мин раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,001 М) и раствора, содержащего 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.1, вставка, кривые 4' и 5'), показало, что интенсивность поглощения при  $\sim 300$  нм не одинакова. Для раствора, содержащего  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , оптическая плотность фотолита выше. Учитывая, что исходные растворы не поглощают в этой области спектра, был сделан вывод, что в облученном растворе, содержащем 0,0005 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,001 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при  $\sim 300$  нм поглощают как минимум два продукта фотолиза, одним из которых является элементарная сера.

Облучение более концентрированных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , приводит к появлению в электронном спектре, помимо поглощения при  $\sim 300$  нм, поглощений при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 335$  нм, при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 410$  нм и при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 480$  нм, при этом раствор окрашивается в светло-коричневый цвет (рисунок 3.2). В области поглощения

$S_2O_3^{2-}$ -ионов от 190 нм до 280 нм происходит возрастание оптической плотности, что может быть связано с появлением в растворе продуктов фотолиза, имеющих более высокий молярный коэффициент светопоглощения, чем у  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.

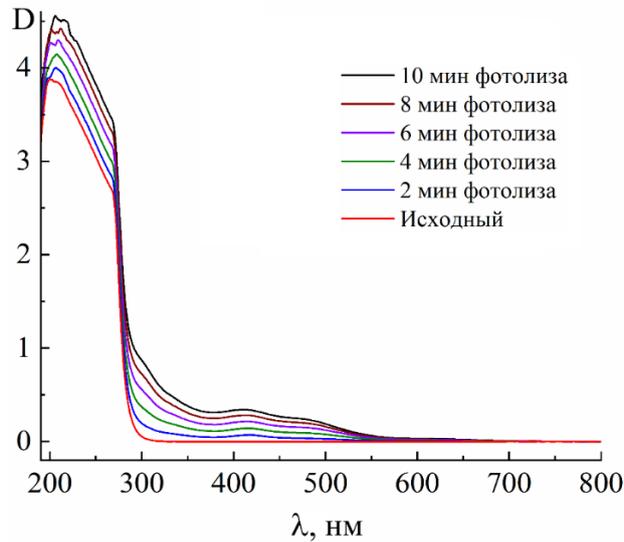


Рисунок 3.2 – Электронные спектры водных растворов, содержащих 0,006 М  $NaReO_4$  и 0,4 М  $Na_2S_2O_3$  при различном времени УФ-облучения (лампа  $KrCl$ ). Естественное значение pH.  $V_{обл. р-ра}=10$  мл.

Как видно из рис. 3.2, в электронных спектрах поглощения не наблюдается ни одной изобестической точки. Это указывает, что фотолит является многокомпонентной системой.

Согласно работе [175] фотолиз иона  $ReO_4^-$  происходит в присутствии восстановителя только в сильноокислых растворах. Исходный раствор, содержащий 0,008 М  $NaReO_4$  и 0,096 М  $Na_2S_2O_3$ , имеет почти нейтральную реакцию и за 30 мин фотолиза не опускается ниже  $pH = 5$ . На основании этого был сделан вывод, что образование окрашенных продуктов фотолиза в водном растворе происходит при взаимодействии  $ReO_4^-$  с продуктами фотораспада  $S_2O_3^{2-}$ .

В работах [191, 218, 219] указано, что продуктами фотолиза  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водном растворе являются радикал-ионы ( $S_2O_3^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$ ,  $S^{\cdot-}$ ,  $S_2O_2^{\cdot-}$ ), гидратированный электрон ( $\bar{e}_{aq}$ ),  $SO_3^{2-}$ -ион, а также элементарная сера и  $H_2S$ . Это позволило предположить, что образующиеся при фотораспаде  $S_2O_3^{2-}$ -ионов серосодержащие соединения способны реагировать с ионом  $ReO_4^-$ , последовательно замещая в нем атомы кислорода на атомы серы, с образованием тиоперренат-ионов ( $ReO_{(4-x)}S_x^-$ , где  $x$  от 1 до 4) по схеме:



В связи с этим, отнесение полос поглощения, наблюдаемых после фотолиза смеси водных растворов  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в электронных спектрах было сделано на основании анализа литературных данных по светопоглощению тиоперренат-ионов в водных растворах [125, 135, 140]. Тиоперренаты натрия являются хорошо растворимыми соединениями и имеют различную окраску. Максимумы поглощения ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ) и молярные коэффициенты светопоглощения ( $\epsilon$ ) тиоперренат-ионов в УФ и видимом диапазоне представлены в табл. 1.1.

Из табл. 1.1 следует, что каждый тиоперренат-ион имеет характерный электронный спектр поглощения. Однако вследствие наложения спектров тиоперренат-ионов друг на друга их идентификация затруднена, а индивидуальный количественный анализ невозможен. В связи с этим, по изменению оптической плотности в электронном спектре поглощения возможно оценить только суммарную скорость образования тиоперренат-ионов.

На рис. 3.3 приведены кинетические зависимости накопления тиоперренат-ионов при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 300$  нм, при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 335$  нм, при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 410$  нм и при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 480$  нм. Поскольку оптическая плотность фотолита, измеренная при длине волны, характерной для тиоперренат-ионов, пропорциональна их концентрации, то ее использовали как показатель изменения концентрации тиоперренат-ионов.

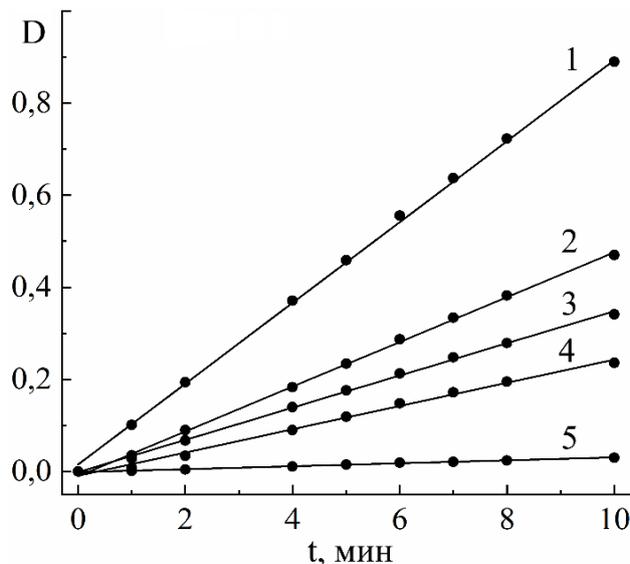


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые фотолиза водных растворов, содержащих 0,006 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,4 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при длинах волн (лампа КгС1): 1 – 300 нм; 2 – 335 нм; 3 – 410 нм; 4 – 480 нм; 5 – 610 нм. Естественное значение рН.  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 10$  мл.

Полоса поглощения  $\sim 300$  нм присутствует в спектрах всех четырех тиоперренат-ионов, однако в этой области происходит поглощение элементарной серы (рис. 3.1), что при обработке данных может исказить результаты накопления ренийсодержащих соединений при этой длине волны. Поглощение при 335 нм в электронном спектре фотолита также может подвергаться влиянию поглощения элементарной серы при ее высоком содержании. Поэтому в дальнейшей работе изменение оптической плотности в экспериментах, направленных на подбор условий наиболее благоприятных для фотолиза растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , регистрировали при  $\lambda_{\text{макс.}} = 410$  нм.

Для определения оптимальных условий фотолиза водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , исследовали спектрофотометрическим методом влияние длины волны УФ-облучения, соотношений между  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaReO}_4$ , а также pH растворов на кинетику образования тиоперренат-ионов.

*Влияние длины волны УФ-облучения на фотолиз водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .* Независимо от источника УФ-облучения (KrBr, KrCl, XeBr, БУВ), используемого для фотолиза, в электронном спектре фотолитов регистрируются только поглощения тиоперренат-ионов при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 300$  нм, при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 335$  нм, при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 410$  нм и при  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 480$  нм (рис. 3.4).

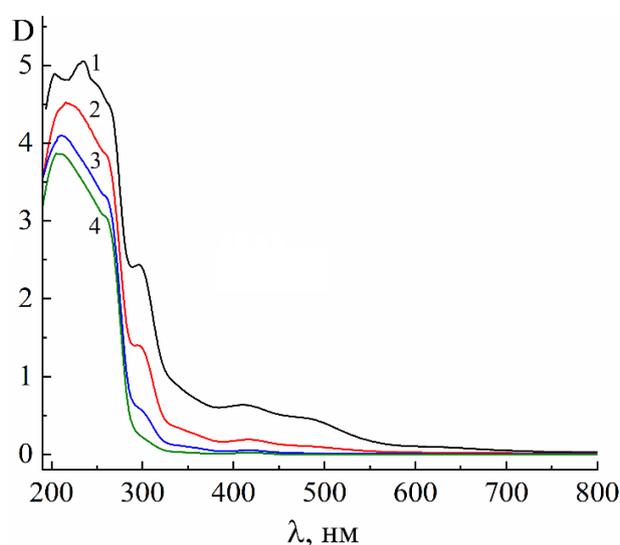


Рисунок 3.4 – Электронные спектры водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после 10 мин УФ-облучения (pH = 7,0): 1 – 222 нм (KrCl); 2 – 207 нм (KrBr); 3 – 254 нм (БУВ); 4 – 283 нм (XeBr).

После УФ-облучения формы полос поглощений независимо от используемого источника излучения (эксилампы или ртутная лампа) одинаковы и отличаются только

интенсивностью. Это указывает, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  происходят аналогичные фотопревращения с образованием одних и тех же продуктов фотолиза.

На рис. 3.5 представлены кинетические кривые фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в зависимости от длины волны УФ-излучения.

В результате определено, что при использовании эксимерной лампы KrCl ( $\lambda_{\text{макс}} = 222$  нм) в фотолите спектрофотометрическим методом регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза. Таким образом, при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaReO}_4$ , с  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм скорость накопления продуктов фотолиза больше, чем при облучении растворов излучением с  $\lambda_{\text{макс.}} = 207$  нм,  $\lambda_{\text{макс.}} = 254$  нм и  $\lambda_{\text{макс.}} = 283$  нм. Поэтому в дальнейших исследованиях для УФ-облучения водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , использовали эксимерную лампу KrCl.

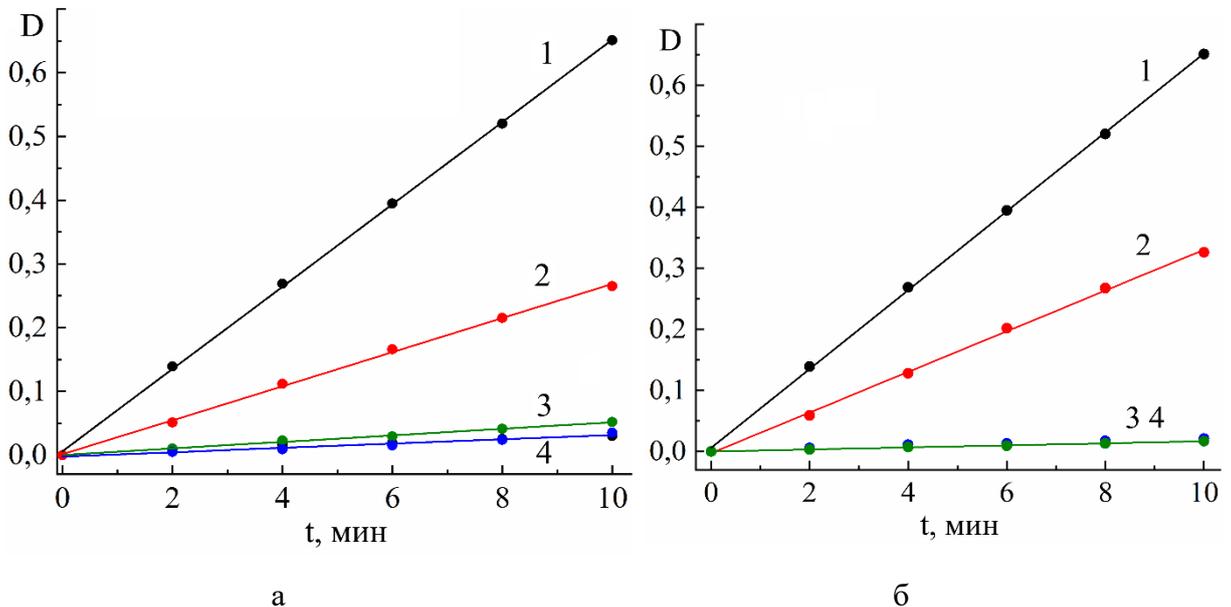


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в зависимости от длины волны УФ-излучения ( $\text{pH} = 7,0$ ;  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 10$  мл), измеренные при 410 нм: 1 – 222 нм (KrCl); 2 – 207 нм (KrBr); 3 – 254 нм (БУВ); 4 – 283 нм (XeBr): а – не нормированные; б – нормированные к интенсивности потока фотонов лампы KrCl (табл. 2.1).

Из рис. 3.3. и 3.5 следует, что скорость накопления тиоперенат-ионов линейна и, соответственно, имеет нулевой порядок. Линейность накопления ренийсодержащих

соединений наблюдается не только при малых временах облучения (минуты), но и при длительном фотолизе (часы) (рис. 3.6).

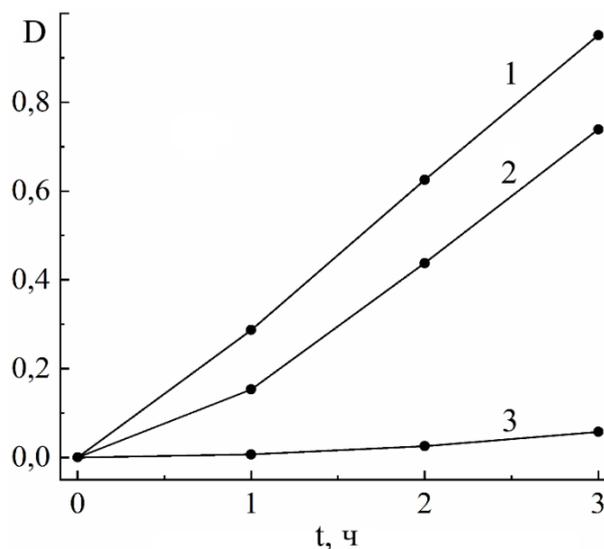


Рисунок 3.6 – Нормированные к интенсивности потока фотонов лампы KrCl кинетические кривые фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO<sub>4</sub> и 0,096 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от длины волны УФ-излучения (рН = 7,1; V<sub>облуч. р-ра</sub> = 10 мл), измеренные при 610 нм: 1 – 222 нм (KrCl); 2 – 207 нм (KrBr); 3 – 254 нм (БУВ).

При УФ-облучении в течение первых 60 мин прямолинейный участок увеличения оптической плотности имеет меньшую крутизну относительно оси времени, чем при большем времени фотолиза. Отчетливо это выражено при облучении лампой KrBr. Это может быть связано с вкладом в значения оптической плотности продуктов вторичных превращений, которые образуются при длительном УФ-облучении.

*Влияние соотношения между Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NaReO<sub>4</sub>.* При изучении влияния концентрации и мольного соотношения реагентов были приготовлены растворы NaReO<sub>4</sub> с концентрациями от 0,006 М до 0,03 М и растворы Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрациями 0,012 М до 0,82 М. К смеси растворов NaReO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавляли фосфатный буферный раствор с рН = 7,0 и облучали в течение 6 мин.

Было установлено, что с ростом концентрации NaReO<sub>4</sub> в растворе до 0,008 М оптическая плотность фотолита быстро увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации NaReO<sub>4</sub> содержание продуктов в фотолите увеличивается, но уже не так быстро. С увеличением концентрации NaReO<sub>4</sub> в растворе уменьшается соотношение между Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NaReO<sub>4</sub>, которое способствует образованию наибольшего количества продуктов фотолиза. При концентрации NaReO<sub>4</sub> в растворе, равной 0,008 М,

соотношение  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$ , при котором регистрируется максимальная оптическая плотность, равно 12 (рис. 3.7). Поэтому в дальнейших исследованиях использовали водные растворы, содержащие 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

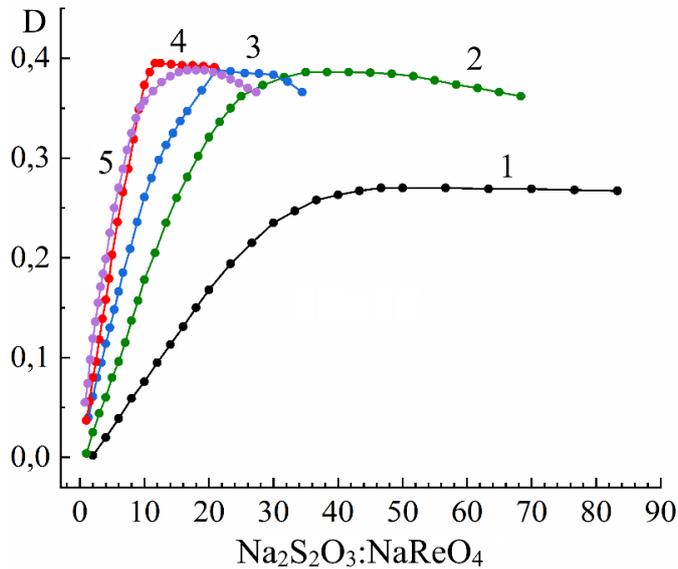


Рисунок 3.7 – Изменение оптической плотности в фотолите при различном мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$  при 410 нм (рН = 7,0; УФ-облучение в течение 6 мин лампой KrCl;  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 10$  мл). Концентрация  $\text{NaReO}_4$ : 1 – 0,002 М; 2 – 0,004 М; 3 – 0,006 М; 4 – 0,008 М; 5 – 0,01 М.

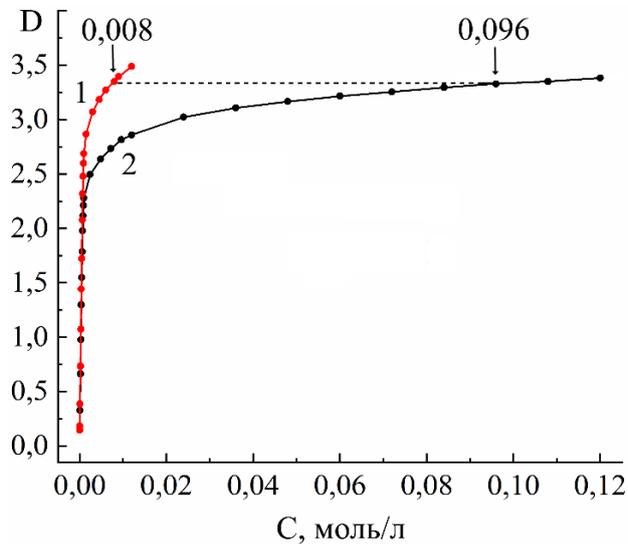


Рисунок 3.8 – Зависимость оптической плотности в электронных спектрах поглощения растворов при 222 нм от концентрации: 1 –  $\text{NaReO}_4$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Из рис. 3.7 следует, что для раствора, содержащего 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при соотношении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{NaReO}_4$  выше 12 накопление продуктов фотолитиза резко останавливается. Согласно рис. 3.8 при данных концентрациях  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при 222 нм (в области излучения KrCl) их оптическая плотность имеет одинаковое

значение. С увеличением концентрации  $\text{ReO}_4^-$ -ионов полоса его поглощения накрывает полосу поглощения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов и образование продуктов фотолиза прекращается. Это указывает, что за фотоактивность в смеси  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  отвечает  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион.

*Влияние pH на фотолиз водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .* В процессе УФ-облучения значения pH водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , изменяются. Раствор, содержащий 0,003 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,12 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , имеет почти нейтральную реакцию. Облучение 10 мл раствора в течение 20 мин сопровождается изменением pH от 6,9 до 5,6 (рис. 3.9, кривая 1). При УФ-облучении раствора, содержащего 0,003 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,12 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в который перед облучением добавлена щелочь, происходит постепенное понижение значений pH, как если бы к щелочному раствору добавляли кислоту и происходила реакция нейтрализации.

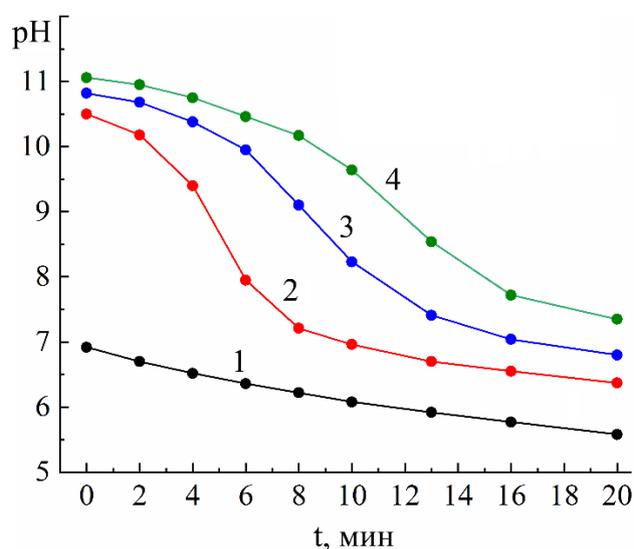


Рисунок 3.9 – Изменения значений pH в процессе фотолиза водных растворов, содержащих 0,003 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,12 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в зависимости от добавки NaOH: 1 – без добавки; 2– 0,00125 М; 3 – 0,0025 М; 4 – 0,00375 М.  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 10$  мл.

Содержания щелочи в исходном растворе влияет на образование продуктов фотолиза (рис. 3.10). Чем больше в исходный раствор добавлено щелочи, тем больше в электронном спектре поглощения регистрируется продолжительность индукционного периода. Это показывает, что щелочная среда уменьшает эффективность фотолиза водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Сравнение изменения pH при УФ-облучении в растворе, содержащем 0,003 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,12 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , и в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с его концентрацией 0,12 М с добавкой NaOH показало, что форма кривых изменения pH от времени растворов идентична

(рис. 3.11). Это указывает, что добавка NaOH влияет на фотоактивность  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, а ионы водорода образуются при их фотораспаде.

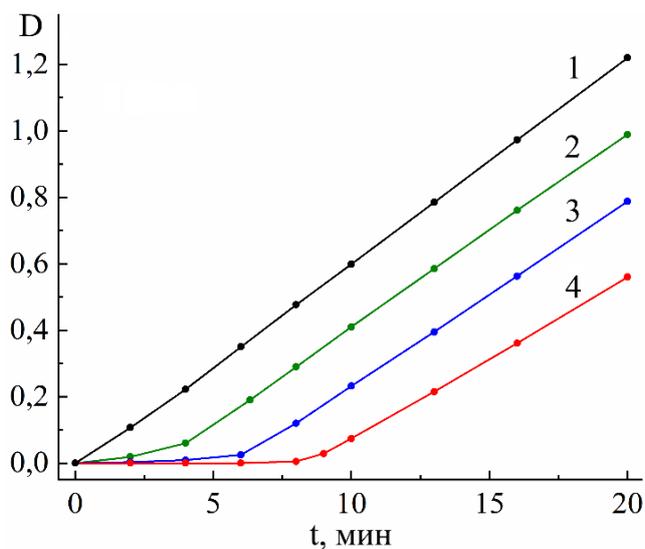


Рисунок 3.10 – Изменение оптической плотности при фотолизе водных растворов, содержащих 0,003 М  $NaReO_4$  и 0,12 М  $Na_2S_2O_3$  в зависимости от добавки NaOH при 410 нм: 1 – без добавки; 2–0,00125 М; 3 – 0,0025 М; 4 – 0,00375 М.  $V_{обл.ч. р-ра} = 10$  мл.

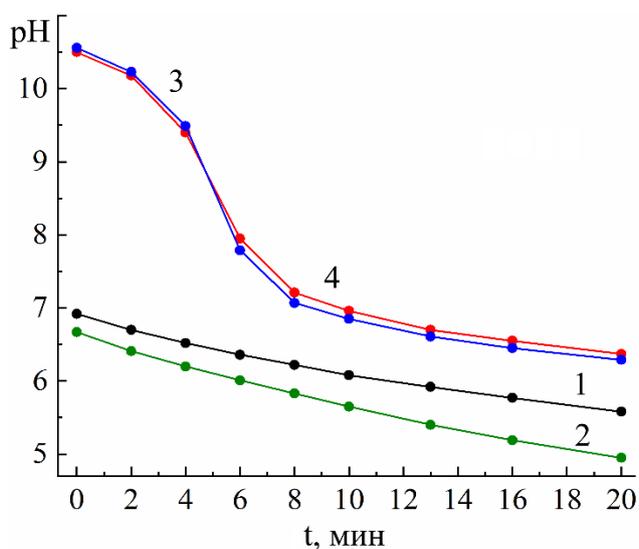


Рисунок 3.11 – Сравнение изменений значений pH в процессе фотолиза водных растворов, содержащих: 1 – 0,003 М  $NaReO_4$  и 0,12 М  $Na_2S_2O_3$ ; 2 – 0,12 М  $Na_2S_2O_3$ ; 3 – 0,003 М  $NaReO_4$  и 0,12 М  $Na_2S_2O_3$  с добавкой 0,00125 М NaOH; 4 – 0,12 М  $Na_2S_2O_3$  с добавкой 0,00125 М NaOH. Лампа KrCl ( $\lambda_{max} = 222$  нм).  $V_{обл.ч. р-ра} = 10$  мл.

Для выяснения значения pH, при котором начинается синтез тиоперренатов, в растворы, содержащие 0,003 М  $NaReO_4$  и 0,12 М  $Na_2S_2O_3$ , перед фотолизом добавляли различное содержание NaOH и облучали в течение 20 мин (рис. 3.12).

Из рис. 3.12 следует, что оптическая плотность в электронных спектрах поглощения при 300 нм регистрируется при достижении значения рН ~ 11,3 и ниже. Это указывает на то, что образование продуктов фотолиза облучаемой смеси, содержащей  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , начинается при рН ниже 11,3.

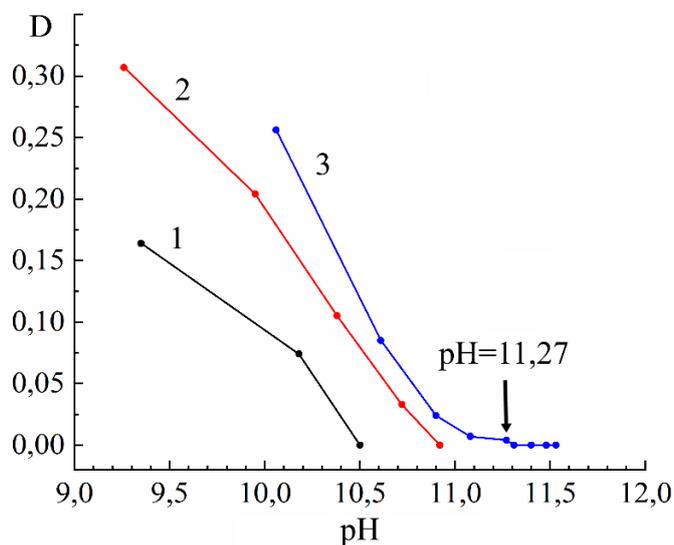


Рисунок 3.12 – Изменение оптической плотности при 300 нм раствора, содержащего 0,003 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,12 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , с разным исходным значением рН при облучении лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 222$  нм): 1 –  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 10,5$ ; 2 –  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 10,9$ ; 3 –  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 11,5$ . рН регулировали добавлением  $\text{NaOH}$ .  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 10$  мл.

Для более подробного изучения влияния рН среды на выход продуктов фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , были приготовлены фосфатные буферные растворы со значениями от 4,8 до 8,0. К смеси растворов добавляли буферный раствор с определенным значением рН (раствор после добавления буферного раствора содержал 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Облучали полученный раствор в течение 6 мин и определяли оптическую плотность раствора при 410 нм. Из полученной зависимости следует, что максимальный выход ренийсодержащих продуктов фотолиза наблюдается в растворах, имеющих значение рН в интервале от 6,8 до 7,1 (рис. 3.13). Поэтому в дальнейших исследованиях использовали водные растворы, содержащие 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с рН от 6,9 до 7,1.

Полученные данные согласуются с литературными данными [264], в которых указывается, что тиоперренат-ионы образуются в нейтральной среде при длительном пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через водный раствор  $\text{KReO}_4$ .

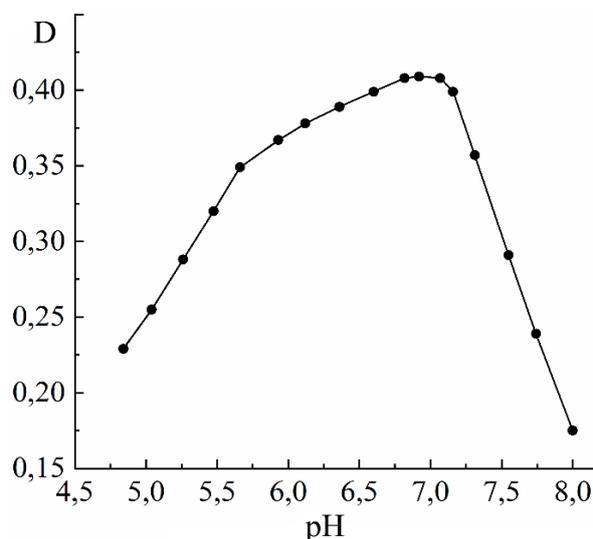


Рисунок 3.13 – Зависимость изменения оптической плотности при 410 нм водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при различных значениях рН раствора после УФ-облучения в течение 6 мин лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм). Значения рН поддерживали фосфатными буферными растворами.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 10$  мл.

На рис. 3.14 представлены кинетические кривые накопления продуктов фотолиза в водных растворах, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , без стабилизации рН и при рН = 7,0.

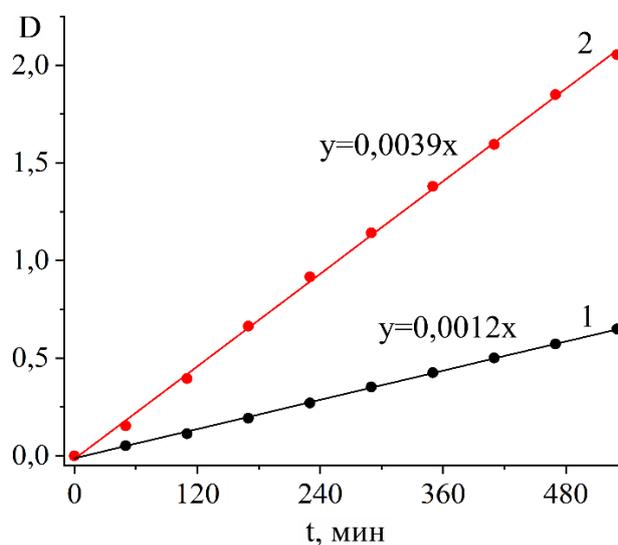


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые фотолиза при 610 нм, полученные при УФ-облучении лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : 1 - без стабилизации рН; 2 – с рН = 7,0.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

Из рисунка следует, что рН является параметром, существенно влияющим на эффективность протекания фотолиза растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Скорость образования продуктов фотолиза в растворе, стабилизированном фосфатным буфером при  $\text{pH} = 7,0$ , выше в 3,25 раза, чем в растворе без стабилизации.

*Исследование влияния добавок на выход продуктов фотолиза.* С использованием спектрофотометрии (по изменению оптической плотности) была проведена проверка влияния некоторых ионов и соединений на выход продуктов при фотолизе растворов, содержащих  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Определяли влияние следующих соединений: тиоацетамид и тиомочевина, а также ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Растворы соединений имели концентрацию  $0,003 \text{ M}$ .

Исходный раствор для фотолиза содержал  $0,024 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,288 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Результаты показали, что добавка к фотолизуемому раствору  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , тиоацетамида или тиомочевины снижают выход продуктов фотолиза, добавки  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$  не влияют на их выход, а добавка  $\text{S}^{2-}$  повышает выход продуктов фотолиза. На рис. 3.15 показано изменение оптической плотности в течение 6 мин УФ-облучения раствора, содержащего помимо  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , добавки раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ .

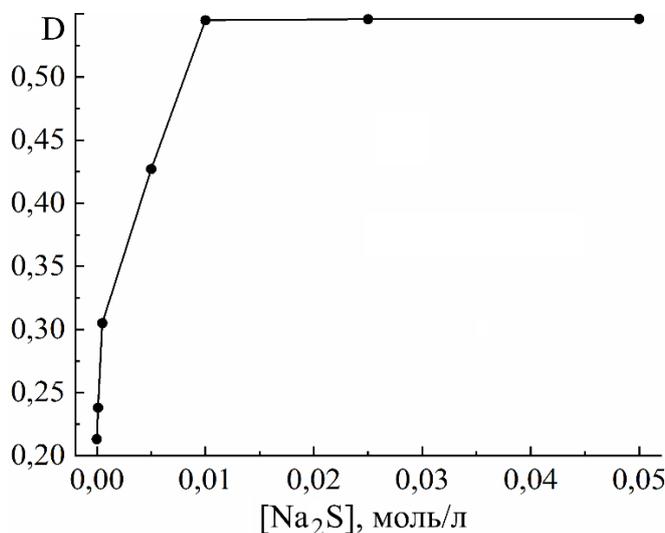


Рисунок 3.15 – Изменения оптической плотности при  $410 \text{ нм}$  водных растворов, содержащих  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в зависимости от добавки раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  после УФ-облучения в течение 6 мин лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222 \text{ нм}$ ). Естественное значение  $\text{pH}$ .  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 9 \text{ мл}$ .

Как видно из рис. 3.15 увеличение в фотолизуемом растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  до концентрации  $0,01 \text{ M}$  приводит к возрастанию оптической плотности фотолита в  $\sim 2,5$  раза. Влияние  $\text{S}^{2-}$ -ионов на увеличение выхода ренийсодержащих продуктов

фотолиза, по-видимому, связано с их участием в реакции замещения атомов кислорода на атомы серы в тиоперренат-ионах, образующихся при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### 3.2 Идентификация продуктов фотолиза, образующихся в водных растворах

#### 3.2.1 Идентификация водорастворимых продуктов фотолиза с использованием КР- и ИК-спектроскопии

На рис. 3.16 представлены ИК-спектры исходного и фотолизированных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , полученные на приставке НПВО.

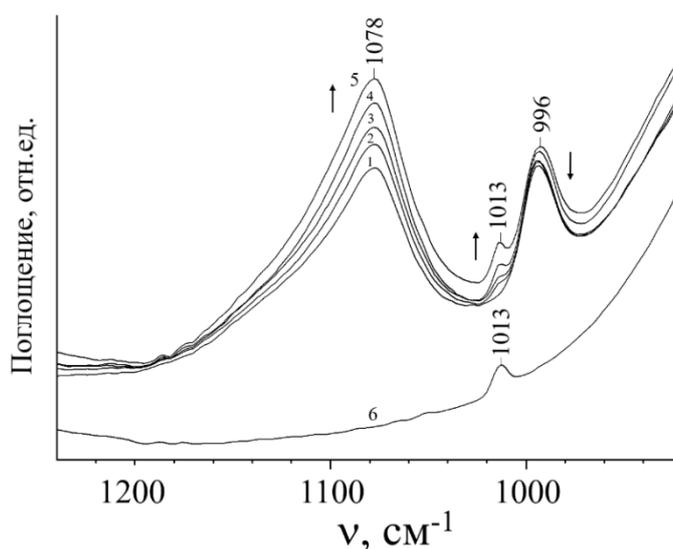


Рисунок 3.16 – ИК-спектры водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после УФ-облучения лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм): 1 – 0 мин; 2 – 60 мин; 3 – 120 мин; 4 – 180 мин; 5 – 240 мин и 6 – раствор  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ .  $\text{pH}=7,0$ .  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 10$  мл.

В ИК-спектре раствора до фотолиза присутствуют полосы поглощения при  $996 \text{ см}^{-1}$  и  $1077 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к валентным колебаниям  $\nu_s(\text{S-O})$  и  $\nu_{\text{ас}}(\text{S-O})$  [194]. С увеличением времени УФ-облучения колебание в области  $\nu_{\text{ас}}(\text{S-O})$  уширяется и возрастает, что связано с накоплением в растворе  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, имеющих поглощение  $\nu_{\text{ас}}(\text{S-O})$  при  $1105 \text{ см}^{-1}$  [265].

Исследование фотолита с помощью ИК-спектроскопии также показало, что в растворе после УФ-облучения происходит образование тритионат-ионов ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ). Из рис. 3.16 следует, что с увеличением времени фотолиза в ИК-спектре появляется и становится более выраженным пик с максимумом близким к  $1013 \text{ см}^{-1}$ . Для

сопоставления на рисунке представлены ИК-спектры раствора  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ , синтезированного по методике [244]. Максимум при  $1013 \text{ см}^{-1}$  совпадает с максимумом в ИК-спектре  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ , относящимся к валентным колебаниям  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -иона.

На рис. 3.17 представлены КР-спектры водных растворов, содержащих смесь водных растворов  $0,008 \text{ М NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ М Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которые были получены в течение  $8 \text{ ч}$  УФ-облучения растворов эксилампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ нм}$ ).

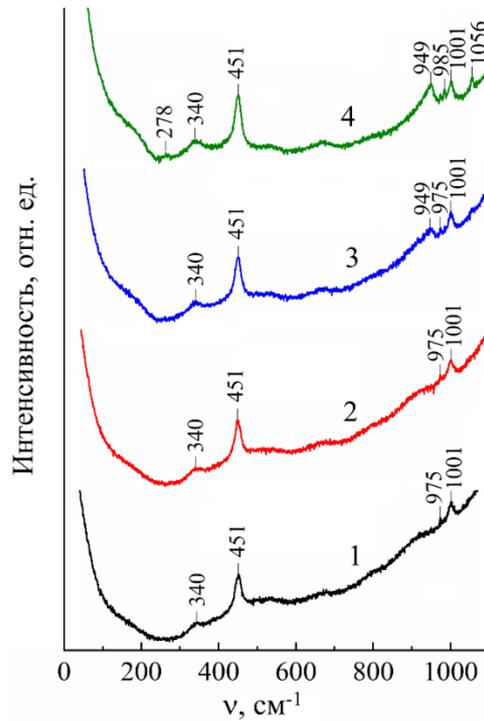


Рисунок 3.17 – КР-спектры водных растворов, содержащих  $0,008 \text{ М NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ М Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после УФ-облучения ( $\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ нм}$ ): 1 –  $0 \text{ ч}$  (исходный); 2 –  $1 \text{ ч}$ ; 3 –  $4 \text{ ч}$ ; 4 –  $9 \text{ ч}$ . Естественное значение pH.  $V_{\text{обл. р-ра}} = 250 \text{ мл}$ .

В исходном спектре присутствуют колебания при  $340 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as}}(\text{O-Re-O})$ ) и  $975 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{Re-O})$ ), относящиеся к иону  $\text{ReO}_4^-$  [155] и колебания при  $451 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{S-S})$ ) и  $1001 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$ ), относящиеся к иону  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [192]. После  $4 \text{ ч}$  фотолиза в КР-спектрах фотолита дополнительно регистрируется пик при  $949 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям ( $\nu_{\text{s}}(\text{Re-O})$ ) тиоперенат-ионов [139]. С увеличением времени фотолиза в КР-спектре появляется пик при  $985 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям ( $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$ )  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов и пик при  $1056 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям ( $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$ )  $\text{HSO}_4^-$ -ионов [266]. Кроме этого, в области  $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$  имеются валентные колебания у  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -иона [231].

Добавление раствора  $\text{CaCl}_2$  к фотолиту, полученному при УФ-облучении 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , приводит к осаждению вещества, ИК-спектр которого идентичен ИК-спектру  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.18).

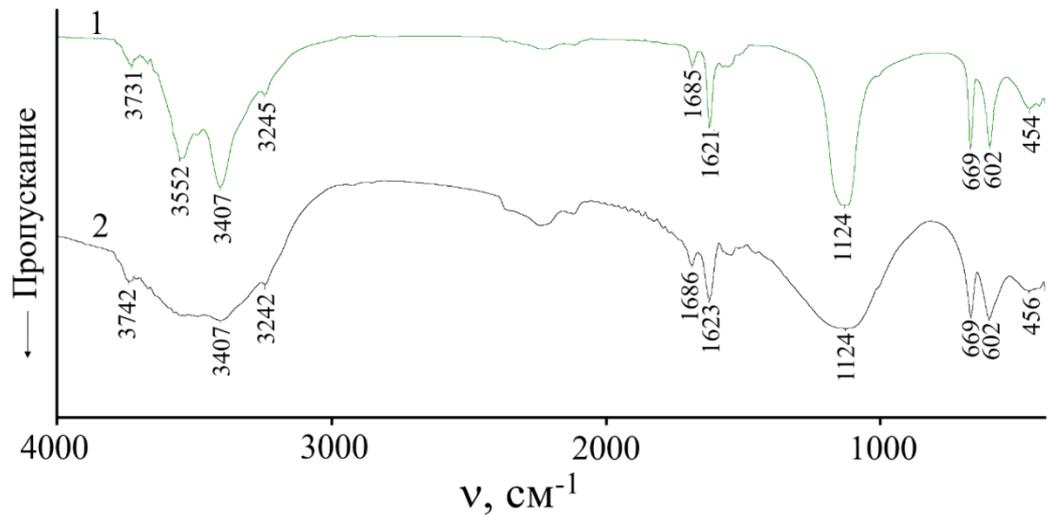


Рисунок 3.18 – ИК-спектр: 1 – осадка, полученного при добавлении к фотолитованному раствору раствора  $\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты ИК-спектроскопии доказывают, что в процессе фотолитиза в растворе образуются  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы.

### 3.2.2 Изменения значений pH в процессе УФ-облучения

Раствор, содержащий 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , имеет почти нейтральную реакцию (рис. 3.19).

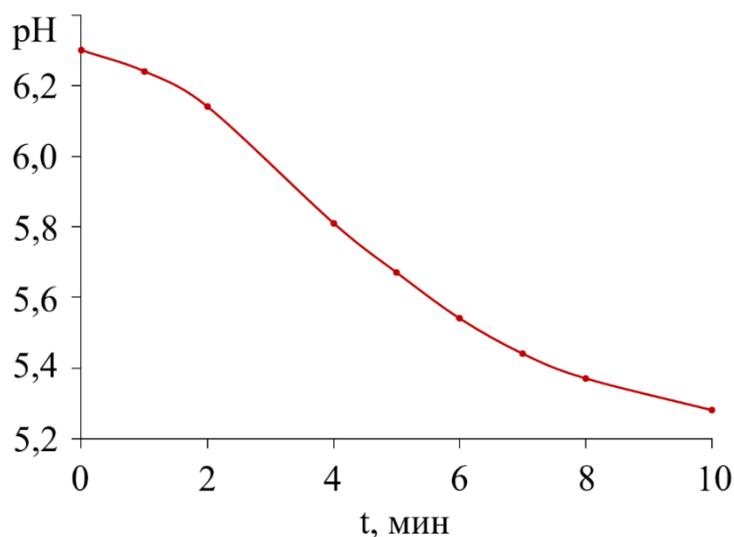


Рисунок 3.19 – Изменение pH при УФ-облучении смеси водных растворов 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм). Естественное значение pH.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 10$  мл.

Облучение 10 мл раствора в течение 10 мин сопровождается изменением pH от 6,3 до 5,3, что свидетельствует об образовании и накоплении ионов  $\text{H}^+$  в процессе фотолиза.

### 3.3 Идентификация твердофазных продуктов фотолиза

Фотолиз растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , объемом 250 мл более 8 ч приводит к образованию в нем черно-коричневого осадка. Образующийся осадок выделяли из раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой, далее этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Исследование полученного осадка методом рентгенофазового анализа показало, что осадок содержит элементарную серу (PDF 00-008-0247) (рис. 3.20).

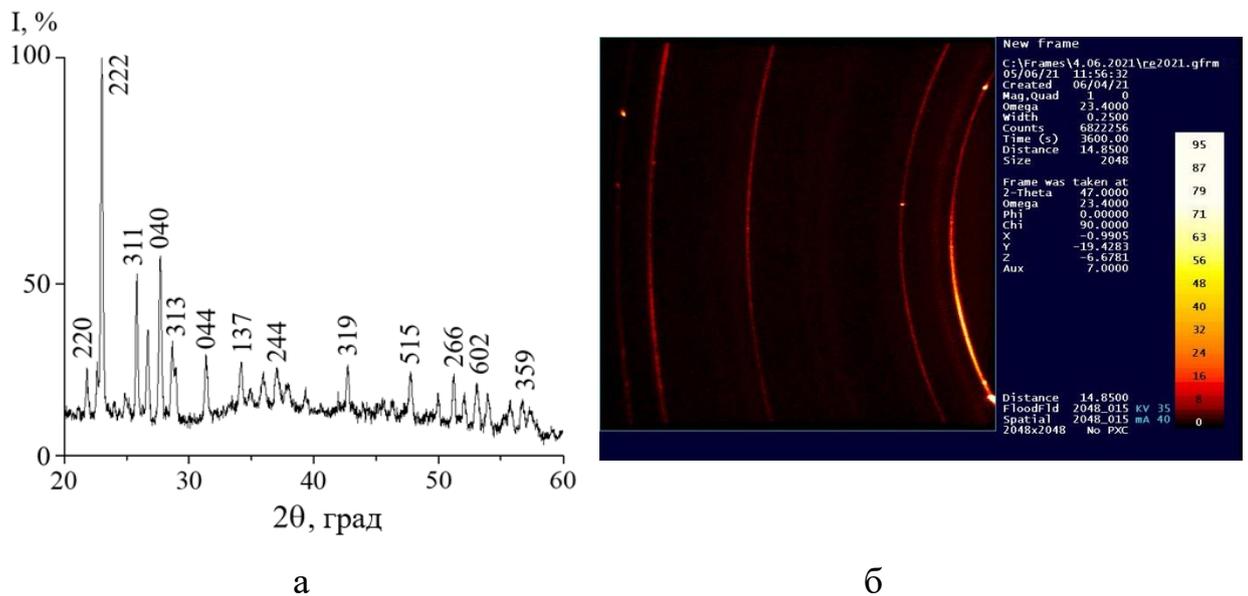


Рисунок 3.20 – а) Дифрактограмма осадка, полученного после УФ-облучения лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 222$  нм) растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , до удаления серы толуолом. Естественное значение pH; б) Дебаеграмма осадка, полученного фотохимическим способом до удаления серы толуолом.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что вещество, отвечающее за окрашивание серы в черно-коричневый цвет, является рентгеноаморфным. Спектры РФЛА полученного осадка показали, что выделенный осадок помимо серы и рения содержит кислород (рис. 3.21).

На рис. 3.22 представлен ИК-спектр твердофазного продукта, полученного после УФ-облучения растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

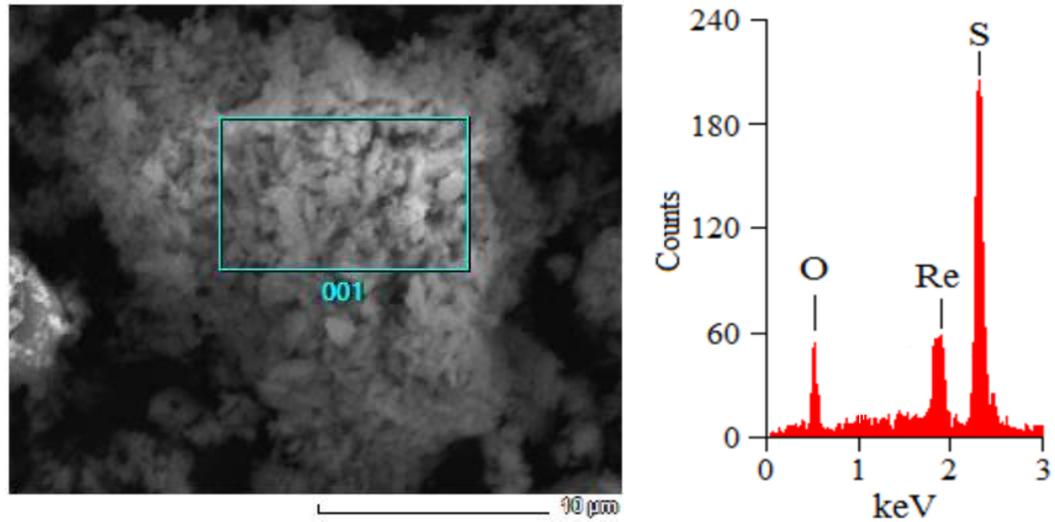


Рисунок 3.21 – Микрофотография твердофазного продукта фотолиза и его энерго-дисперсионный спектр.

Анализ ИК-спектров показал, что помимо серы в осадке присутствуют  $S_2O_3^{2-}$ -ионы, имеющие полосы поглощения при  $1006\text{ см}^{-1}$  и  $1036\text{ см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к валентным колебаниям  $\nu_s(S-O)$  и  $\nu_{as}(S-O)$ . Согласно [195], наиболее полезным для определения структуры тиосульфатных соединений является колебание  $\nu_{as}(S-O)$ :  $> 1175\text{ см}^{-1}$  (S – мостиковая);  $1175\text{--}1130\text{ см}^{-1}$  (S – координированная);  $\sim 1130\text{ см}^{-1}$  (ионная  $S_2O_3^{2-}$ );  $< 1130\text{ см}^{-1}$  (O – координированная). Смещение колебания  $\nu_s(S-O)$  выше  $1000\text{ см}^{-1}$  указывает на координацию тиосульфатогруппы через атом серы, а смещение ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  указывает на координацию через атом кислорода.

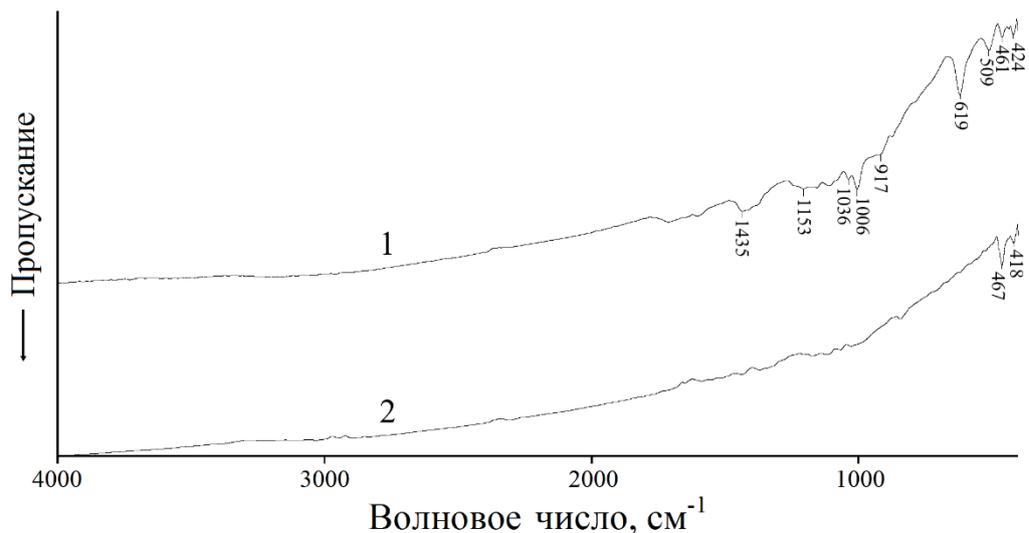


Рисунок 3.22 – ИК-спектры поглощения: 1 – осадка, полученного после УФ-облучения ( $\lambda_{\text{max}} = 222\text{ нм}$ ) растворов, содержащих  $0,008\text{ М NaReO}_4$  и  $0,096\text{ М Na}_2S_2O_3$ . Естественное значение pH; 2 – элементарной серы.

Значения частот в ИК-спектре твердофазного продукта фотолиза указывают, что тиосульфатогруппа связанная с его поверхностью координирована к ней через серу и выступает в качестве монодентантного лиганда.

Для удаления  $S_2O_3^{2-}$ -ионов из твердофазного продукта фотолиза его сначала промывали водой, затем 5 М HCl и далее дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Исходя из того, что в процессе УФ-облучения и кислотной промывки твердофазного продукта фотолиза может происходить образование и накопление элементарной серы, то после удаления  $S_2O_3^{2-}$ -ионов из него экстрагировали серу толуолом при комнатной температуре. После экстракции остатки толуола из образца удаляли в вакууме. Далее полученные образцы направлялись на исследование методами химического анализа и РФА.

Определение содержания рения и серы в полученном твердофазном продукте фотолиза проводили с использованием атомно-эмиссионного анализа. Пробу растворяли в аммиачном растворе  $H_2O_2$ , удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300. Результаты количественного анализа показали, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном твердофазном продукте фотолиза составляет 1:3,69 ( $Re_2S_{7.38}$ ).

На основании химического анализа было сделано предположение, что в результате УФ-облучения водных растворов, содержащих 0,008 М  $NaReO_4$  и 0,096 М  $Na_2S_2O_3$ , образуется  $Re_2S_7$ . Из литературы известно, что он аморфен и содержание небольшого избытка серы по сравнению со стехиометрическим составом характерно для  $Re_2S_7$ , полученного различными химическими способами [1, 101, 102].

На рис. 3.23 представлена термограмма твердофазного продукта фотолиза, полученного фотохимическим способом в инертной атмосфере. На кривой ДТА нет выраженных пиков. Поэтому анализ термодеструкции твердофазного продукта фотолиза проводили по кривой ДТГ (вторая производная термогравиметрической кривой (ТГ) по температуре), который показал, что продукт фотолиза термически разлагается в несколько этапов, которые накладываются друг на друга.

Для идентификации твердого остатка, получаемого при термодеструкции твердофазного продукта фотолиза, его навеску нагревали при 1023 К в вакууме в течении 4 ч. На дифрактограмме твердого остатка, полученного при термическом

разложении твердофазного продукта фотолиза, методом РФА регистрируется только  $\text{ReS}_2$  (PDF 00-052-0818) (рис. 3.24).

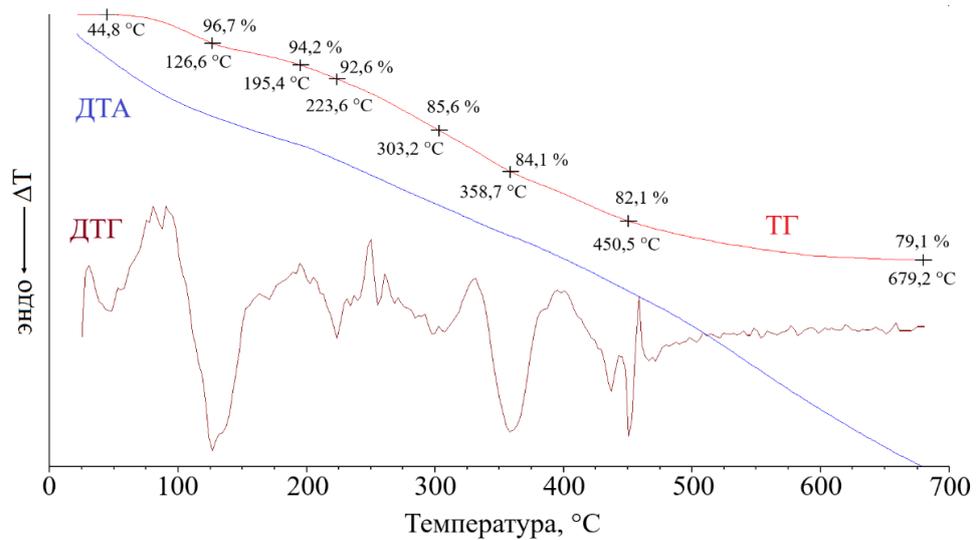


Рисунок 3.23 – Термограмма твердофазного продукта, полученного после УФ-облучения ( $\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ ) растворов, содержащих  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Промытого  $5 \text{ M HCl}$ , после экстракции серы толуолом. Скорость нагрева  $10 \text{ град/мин}$  в аргоне.

В работе [1] было проведено исследование термического разложения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в воздушной и инертной атмосфере в интервале от  $293$  до  $1073 \text{ K}$ . Результаты исследования показали, что никаких термически устойчивых соединений постоянного состава при термическом разложении между  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{ReS}_2$  нет, а прекурсором для получения  $\text{ReS}_2$  термическим способом может являться только  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

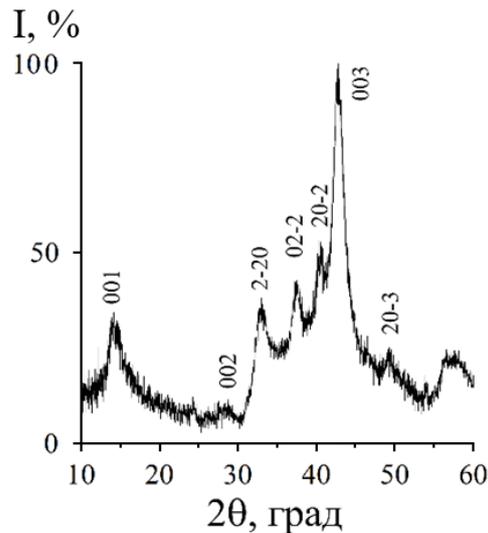
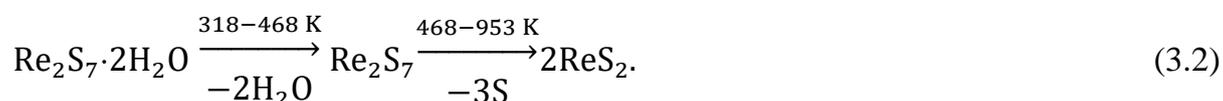


Рисунок 3.24 – Дифрактограмма  $\text{ReS}_2$ , полученного при термическом разложении твердофазного продукта фотолиза при нагревании до  $1023 \text{ K}$  в вакууме.

Опираясь на литературные данные и результаты химического анализа нами был сделан вывод, что твердофазным продуктом, полученным после УФ-облучения растворов, содержащих 0,008 М NaReO<sub>4</sub> и 0,096 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Это позволило составить последовательность структурных изменений при термическом разложении Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, полученного фотохимическим способом. Согласно данным термогравиметрического анализа процесс термодекструкции начинается ~ 318 К. Удаление двух молекул воды происходит последовательно: первой – при ~ 400 К, а второй – при ~ 468 К. Потеря массы двух молекул воды составила 5,8 % (теоретическая 5,69 %).

Процесс разложения Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> начинается выше 468 К и сопровождается отщеплением серы и ее улетучиванием в токе аргона в три этапа: при ~ 497 К, при ~ 580 К и при ~ 632 К. Отщепление серы с образованием ReS<sub>2</sub> заканчивается при ~ 673 К. Остатки S удаляются при ~ 723 К. Суммарная потеря массы при разложении Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, полученного фотохимическим способом, составила 20,9 % (теоретическая 20,87 %), что соответствует удалению двух молекул воды и трех атомов серы. Таким образом, термическое разложение в вакууме Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, полученного фотохимическим способом, можно представить следующей схемой:



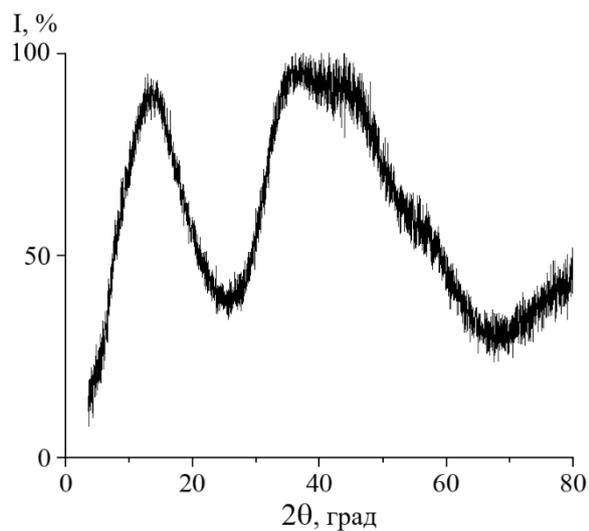
На рис. 3.25, а представлена дифрактограмма твердофазного продукта фотолиза. Наличие в дифрактограмме в интервале от 10° до 80° двух размытых широких линий свидетельствует, что образующийся при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М NaReO<sub>4</sub> и 0,096 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердофазный продукт фотолиза является рентгеноаморфным соединением.

Данный вывод также подтверждается его дебаеграммой, на которой отсутствуют концентрические кольца отражений рентгеновского излучения, характерные для поликристаллических соединений, как это видно на рис. 3.25, б. Это указывает на низкую степень упорядоченности атомного строения в Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

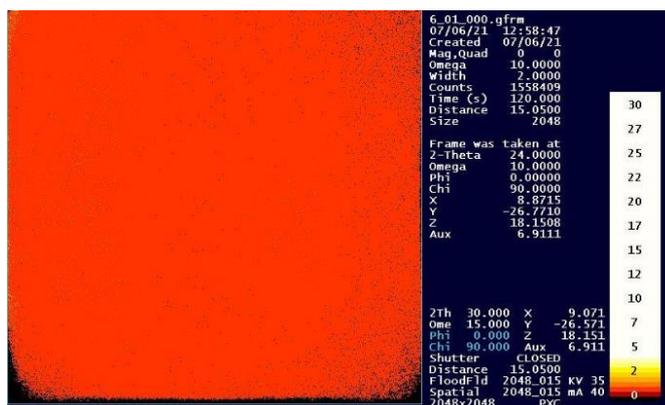
Рефлексы отражения твердофазного продукта фотолиза были сопоставлены с дифракционными данными, приведенными в карточке ICDD 00-012-0659, которая содержит сведения о межплоскостных расстояниях (*d*) и параметрах элементарной ячейки в Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. В базах данных также имеется карточка PDF 00-014-0526, в которой

содержатся такие же сведения о межплоскостных расстояниях ( $d$ ) и параметрах элементарной ячейки  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , как и в карточке ICDD 00-012-0659.

Сопоставление показало, что значения рефлексов, исследуемого образца твердофазного продукта фотолиза не совпадают со справочными данными  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . В диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $25^\circ$  пик у образца твердофазного продукта фотолиза имеет значение 15,02. В картотеке для пика в этой области приводится значение угла  $2\theta$  равное 17,30547.



а



б

Рисунок 3.25 – а) Дифрактограмма твердофазного продукта фотолиза, полученного после УФ-облучения ( $\lambda_{\text{max}} = 222$  нм) растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , после удаления из него серы толуолом; б) Дебаеграмма твердофазного продукта фотолиза после удаления из него серы толуолом.

В карточке ICDD 00-012-0659 приведена ссылка на работу [90], из которой взяты значения  $d$  и их интенсивности для  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . В этой работе лишь уточнялись структурные данные  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которые были получены этими же авторами в ранней работе [89]. В первой работе сообщается об условиях сероводородного синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и обращается внимание, что рентгенограмма порошка  $\text{Re}_2\text{S}_7$  была получена после его нагревания при температуре 393 К в атмосфере азота. Это было необходимо для улучшения получаемого изображения и обработки рентгенограммы. Известно, что при нагревании степень кристалличности аморфных веществ увеличивается [267]. Такой подход в пробоподготовке к РФА можно использовать только тогда, когда фазовый состав исследуемого вещества при нагревании не изменяется. Однако, согласно нашим данным

термического анализа (рис. 3.23) разложение  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  начинается уже при  $\sim 318$  К, а при  $\sim 400$  К происходит отщепление первой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , что должно отразиться на межатомном расстоянии. Таким образом, синтезированный  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может иметь другие дифракционные данные, чем  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , подвергшийся отжигу при 393 К. Поэтому был сделан вывод, что сведений, содержащихся в карточке ICDD 00-012-0659, недостаточно для однозначной диагностики твердофазного продукта фотолиза.

В связи с этим, для однозначной идентификации твердофазного продукта фотолиза, образующегося при УФ-облучении водных растворов 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , и безусловного отнесения его к  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были синтезированы образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по известным из литературы способам – тиосульфатному, сульфидному и тиацетамидному в солянокислой среде [28, 8].

Для идентификации фотохимически полученного твердофазного продукта использовали атомно-эмиссионную спектроскопию, ЭПР и ИК-спектроскопию, а также рентгеновские методы анализа – РФА, РФЭС. Полученные данные химического состава и спектральные характеристики твердофазного продукта фотолиза сопоставляли с химическим составом и спектральными характеристиками  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного тиосульфатным, сульфидным и тиацетамидным способами.

Синтезированные тиосульфатным, сульфидным и тиацетамидным способами образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  представляют собой порошки черного цвета. Согласно данным, полученным методом динамического светорассеяния, порошки состоят из частиц, размер которых варьируется в диапазоне от 100 до 140 нм со средней дисперсией по размерам не более 30 %.

В табл. 3.1 представлены результаты количественного химического анализа полученных образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Из данных таблицы следует, что во всех исследованных образцах содержится небольшой избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (теоретически 3,5).

На рис. 3.26 представлены дифрактограммы исследуемых образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Для всех образцов в области углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $65^\circ$  наблюдаются один широкий рефлекс и один более выраженный пик в диапазоне углов от  $10^\circ$  до  $25^\circ$ , а наличие широких полос указывает, что все они рентгеноаморфны. Количество и форма пиков также совпадает.

Таблица 3.1 – Результаты количественного соотношения между рением и серой образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных различными способами

| Способ получения $\text{Re}_2\text{S}_7$ | Среднее значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ в объеме $\text{Re}_2\text{S}_7$ | Значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ РФЭС на поверхности $\text{Re}_2\text{S}_7$ |
|--|--|---|
| Фотохимически                            | 3,69   | 2,83  |
| Тиосульфатный                            | 3,59   | 2,88  |
| Сульфидный                               | 3,86   | 2,50  |
| Тиоацетамидный                           | 3,74   | 3,18  |
| Сероводородный [102]                     | 3,80   | 3,85  |
| Тиомочевинный [102]                      | 3,00   | 2,83  |

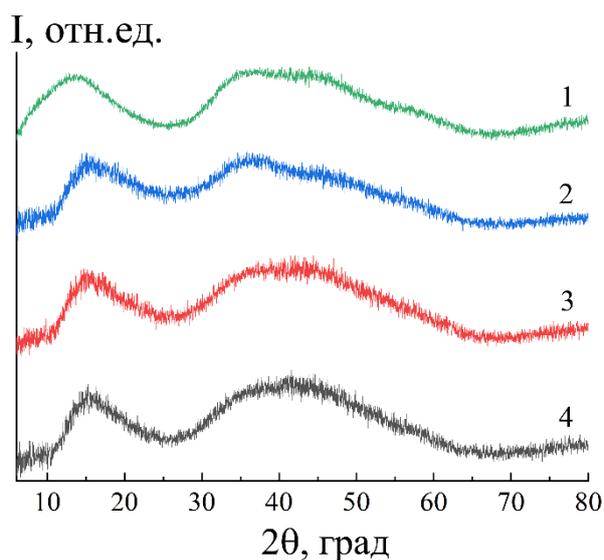


Рисунок 3.26 – Дифрактограммы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного: 1 – фотохимическим способом; 2 – тиосульфатным способом; 3 – сульфидным способом; 4 – тиоацетамидным способом.

Особенностью образца  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного фотохимическим способом, является уширение рефлекса отражения при угле  $2\theta$  равном  $15,02^\circ$ , которое может быть обусловлено меньшими размерами частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Несмотря на неоднократные попытки синтезировать  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , имеющий значение пика  $\sim 17^\circ$ , соответствующее представленному значению в карточке ICDD 00-012-0659, достигнуть этого так и не удалось. При этом было замечено, что на положение пика в дифрактограммах влияют условия синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , такие как температура, наличие или отсутствие ультразвука при промывке и последовательность выполнения операций при пробоподготовке. В результате были получены дифрактограммы образцов, при одинаковых условиях их съемки, в которых значение

пика в области малых углов варьировалось в диапазоне от  $15,0^\circ$  до  $15,6^\circ$ , при этом количество рефлексов всегда оставалось одинаковым.

ИК-спектры поглощения образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , вследствие своей малой интенсивности и расплывчатости спектральных линий, оказались малоинформативными, поэтому выявление различий в образцах осуществляли с использованием сравнения их ИК-спектров, полученных на приставке диффузного отражения (НПВО).

Анализ ИК-спектров НПВО (рис. 3.27) показал, что в них присутствуют сложная расщепленная система полос с максимумами в области  $1030\text{-}1410\text{ см}^{-1}$ , раздвоенная полоса с максимумами  $\sim 855\text{ см}^{-1}$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , а также полосы с максимумами  $\sim 585\text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 612\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 457\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний SO-групп и SOH-групп, принадлежащих гидросульфат-ионам ( $\text{HSO}_4^-$ ).

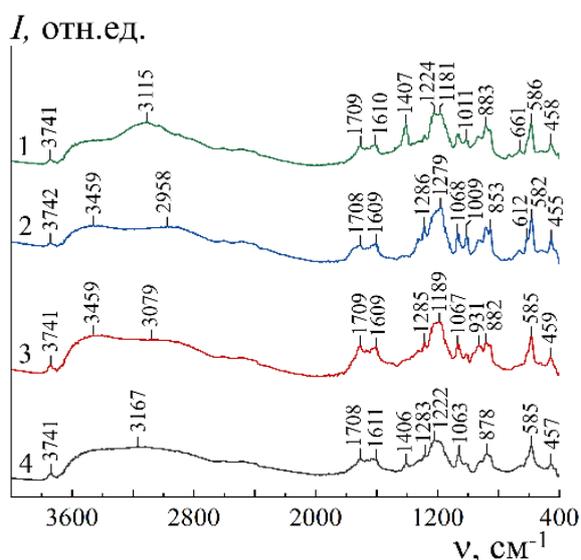


Рисунок 3.27 – ИК-спектры отражения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного: 1 – тиацетамидным способом; 2 – сульфидным способом, 3 – тиосульфатным способом; 4 – фотохимически.

Кроме этих полос в ИК-спектре исследуемых образцов присутствуют пики в области  $900\text{-}950\text{ см}^{-1}$  с максимумами  $\sim 910\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 930\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ReO-групп, принадлежащих перренат- и тиоперренат-ионам. Широкие полосы валентных колебаний OH-групп в области от  $3000$  до  $3500\text{ см}^{-1}$  и наличие нескольких максимумов в области деформационных колебаний OH-групп в области от  $1600$  до  $1710\text{ см}^{-1}$  имеются у всех образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Это свидетельствует о наличии неравноценных по прочности водородных связей молекул воды, входящих в состав образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

На рис. 3.28-3.30 представлены обзорные и  $\text{Re}4f_{7/2}$  спектры РФЭС, а в табл. 3.2 представлены значения максимумов в спектрах РФЭС исследуемых образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . В обзорных спектрах РФЭС наблюдаются линии только от основных элементов соединения ( $\text{Re}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ).

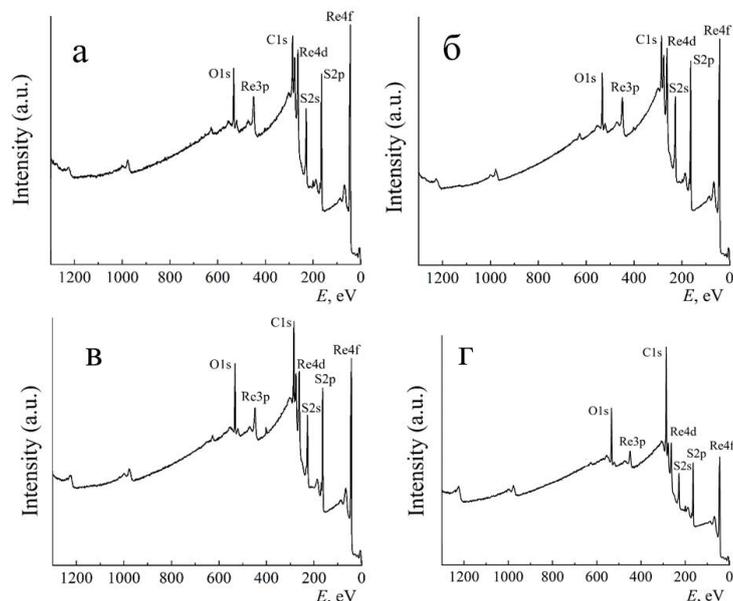


Рисунок 3.28 – Обзорные спектры РФЭС  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного: а – фотохимически; б – сульфидным способом; в – тиоацетамидным способом; г – тиосульфатным способом.

В  $\text{Re}4f$ -спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету  $\text{Re}4f_{7/2}$  и  $\text{Re}4f_{5/2}$ , характерному для атомов рения (рис. 3.29 и 3.30).

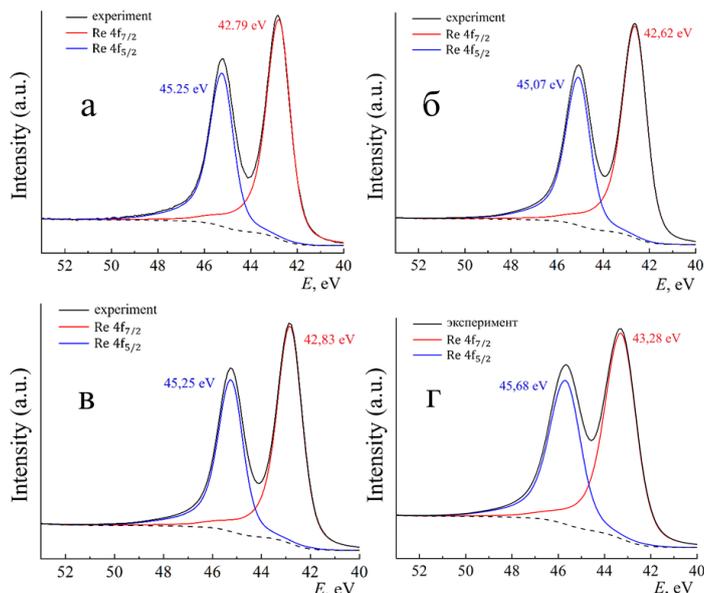


Рисунок 3.29 –  $\text{Re}4f$ -спектры РФЭС  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного: а – фотохимически; б – сульфидным способом; в – тиоацетамидным способом; г – тиосульфатным способом.

Положения максимумов  $Re4f_{7/2}$  образцов  $Re_2S_7$ , полученных фотохимически и тиацетамидным способом, различаются незначительно (0,04 эВ). Относительно них у образца  $Re_2S_7$ , полученного сульфидным способом, максимум смещен на  $\sim 0,2$  эВ в область меньших энергий связи, а у образца  $Re_2S_7$ , полученного тиосульфатным способом, максимум смещен на  $\sim 0,5$  эВ в область больших значений. В литературе значение энергии связи  $Re4f_{7/2}$  для  $Re_2S_7$  колеблется от 42,4 до 43,5 эВ в зависимости от способа и условий синтеза (табл. 3.2).

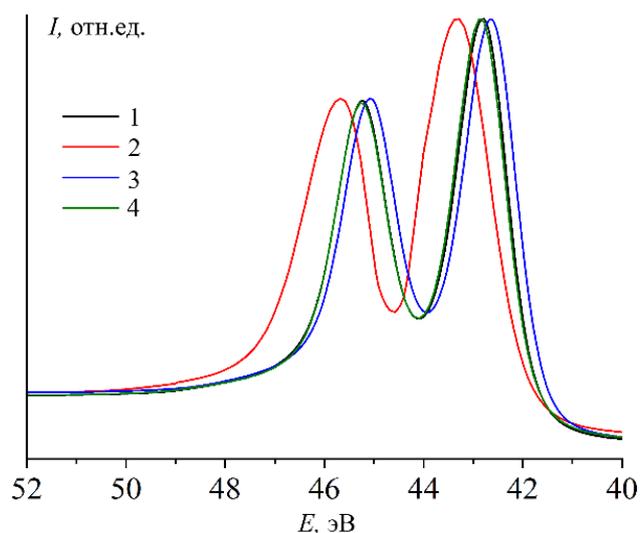


Рисунок 3.30 – Нормированные сглаженные  $Re4f$ -спектры  $Re_2S_7$ , полученного: 1 – тиацетамидным способом; 2 – тиосульфатным способом; 3 – сульфидным способом; 4 – фотохимически.

Таблица 3.2 – Результаты РФЭС образцов  $Re_2S_7$

| Способ получения $Re_2S_7$ | Рентгеноэлектронные данные, эВ |             |            |             | $S_2^{2-}/S^{2-}$ |
|----------------------------|--------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------------|
|                            | $Re4f_{7/2}$                   | $S2p_{3/2}$ |            |             |                   |
|                            |                                | $S^{2-}$    | $S_2^{2-}$ | $SO_4^{2-}$ |                   |
| Фотохимически              | 42,79                          | 162,62      | 163,60     | 168,82      | 3,66              |
| Тиосульфатный              | 43,28                          | 162,91      | 163,87     | 169,36      | 2,38              |
| Сульфидный                 | 42,62                          | 162,49      | 163,50     | 168,75      | 3,91              |
| Тиацетамидный              | 42,83                          | 162,50      | 163,50     | 169,09      | 4,30              |
| Сероводородный [102]       | 42,90                          | –           | 163,90     | 169,60      | –                 |
| Тиомочевинный [102]        | 43,50                          | –           | 163,90     | 169,90      | –                 |

В РФЭС величину энергии связи используют для определения степени окисления элементов. В справочных изданиях отсутствует значение энергии связи  $Re4f_{7/2}$  для

$\text{Re}_2\text{S}_7$  [268, 269]. Энергия связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  в  $\text{ReS}_2$ , в котором рений имеет степень окисления +4, имеет значение 41,5 эВ [270]. Регистрация больших энергий связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  в исследуемых образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  указывает, что рений в них имеет большую степень окисления, чем +4 [271].

Если считать, что различие в 1 эВ приводит к изменению степени окисления на одну единицу, то в исследуемых образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  рений имеет степень окисления не ниже +5. При этом полученные данные указывают, что в исследуемых образцах степень окисления рения может быть не равна +7. Если бы рений находился в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в своей высшей степени окисления, то значения энергии связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  соответствовали бы величине ~44,5 эВ. Данное предположение согласуется сопоставлением энергий связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  для оксидов рения –  $\text{ReO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Так, в [269] для  $\text{ReO}_2$  приводятся значения 42,3 эВ, 43,2 эВ и 43,6 эВ, а для  $\text{Re}_2\text{O}_7$  – 46,7 эВ и 46,6 эВ, что отличается не менее чем на 3 эВ и, соответственно, на 3 единицы степени окисления для рения в меньшей и высшей степени окисления.

Сравнение энергии связи  $\text{Re}4f_{7/2}$  для образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных в данной работе с известными в литературе, показало, что её значение колеблется от 42,4 до 43,5 эВ [9, 101, 102]. На положение максимума  $\text{Re}4f_{7/2}$  влияет не только способ получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , но и то, какой перренат (аммония, натрия или калия) был использован для его синтеза.

В системе рений-сера известно два устойчивых сульфида рения –  $\text{ReS}_2$  и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления ( $\text{Re}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления ( $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ ) [272].

Результаты показали, что независимо от получения в образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отсутствует сигнал ЭПР (рис. 3.31). Это свидетельствует, что рений, входящий в состав синтезированных образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , имеет нечетную степень окисления.

$\text{S}2p$ -спектры образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим параметрам (рис. 3.32). Количественные соотношения на поверхности образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  между Re и S определяли по отношению площадей уровней  $\text{Re}4f_{7/2,5/2}$  и  $\text{S}2p_{1/2,3/2}$  в спектрах РФЭС.

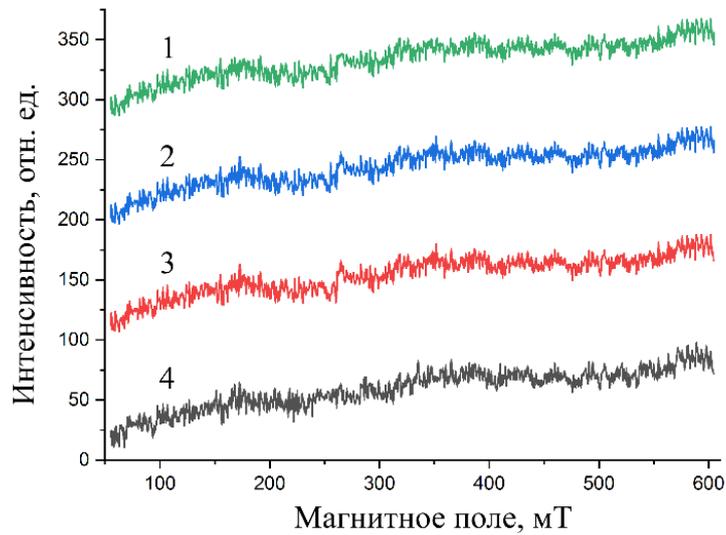


Рисунок 3.31 – Спектры ЭПР образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  полученных: 1 – фотохимически; 2 – тиосульфатным способом; 3 – сульфидным способом; 4 – тиацетамидным способом.

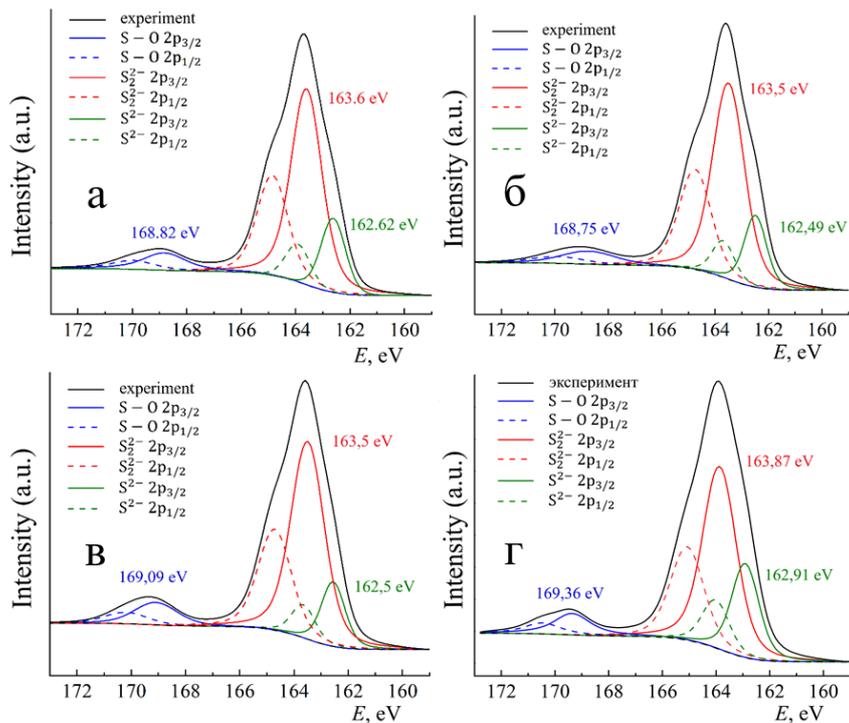


Рисунок 3.32 –  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ -спектры РФЭС  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного: а – фотохимически; б – сульфидным способом; в – тиацетамидным способом; г – тиосульфатным способом.

Как видно из данных табл. 3.2, на поверхности исследуемых образцов регистрируется меньшее соотношение между серой и рением, чем среднее соотношение между ними, найденное химическим анализом. Снижение количества серы на поверхности образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  может быть связано с частичным ее нахождением в виде  $\text{HSO}_4^-$ -ионов. Их наличие может быть объяснено как результат адсорбции поверхностью  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при его синтезе, а также частичным окислением поверхностных атомов серы кислородом воздуха на стадиях пробоподготовки  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов (рис. 3.32). Данные полосы были отнесены к сульфид-ионам ( $S^{2-}$ ), дисульфид-ионам ( $S_2^{2-}$ ) и  $SO_4^{2-}$ -ионам (табл. 3.2). Отсутствие пика при 164 эВ свидетельствует об отсутствии элементарной серы на поверхности образцов  $Re_2S_7$ .

Обнаружение  $SO_4^{2-}$ -ионов на поверхности образцов  $Re_2S_7$  в спектрах РФЭС согласуется с данными ИК-спектроскопии, согласно которым в образцах присутствуют  $HSO_4^-$ -ионы. Наличие у образцов  $Re_2S_7$  колебаний ReO-групп, которое зафиксировано в ИК-спектрах, также подтверждается данными РФЭС.

Связь Re–O регистрируется в Re4f-спектрах в области  $\sim 46,35$  эВ на поверхности только тех образцов  $Re_2S_7$ , полученных фотохимическим способом, которые не были промыты 5 М раствором HCl (рис. 3.33). Это указывает, что с поверхности  $Re_2S_7$  тиоперренаты и  $ReO_4^-$ -ионы могут быть эффективно удалены при обработке HCl.

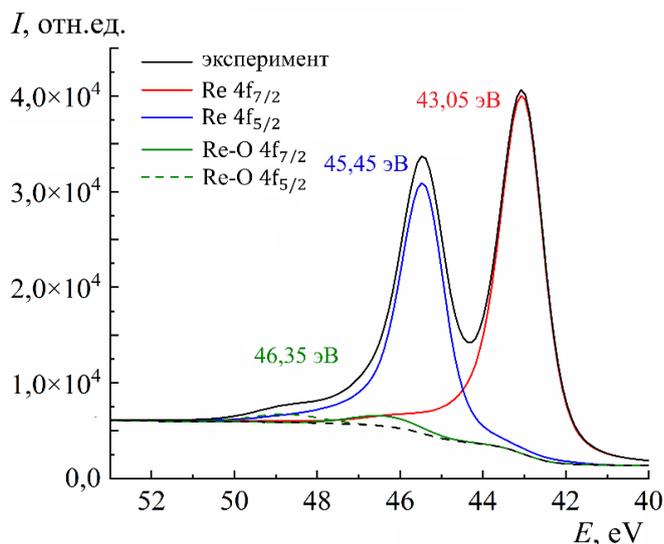


Рисунок 3.33 – Re4f-спектры РФЭС  $Re_2S_7$ , полученного фотохимически без промывки HCl.

Таким образом, проведенные исследования показали, что образцы рентгеноаморфного  $Re_2S_7$ , полученного фотохимически, а также тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным методами по составу практически не отличаются и содержат воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и  $HSO_4^-$ -ионы, а также тиоперренат-ионы, не полностью прореагировавшие с сульфидирующими реагентами. Отсутствие сигнала ЭПР у синтезированных образцов позволяет утверждать, что рений во всех образцах  $Re_2S_7$  имеет нечетную степень окисления.

Найденные соотношения  $S_2^{2-}/S^{2-}$  у образцов  $Re_2S_7$ , синтезированных в данном исследовании, которые определяли по отношению их площадей уровня  $S_{2p_{3/2}}$ , показывают, что  $S_2^{2-}$ -ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем  $S^{2-}$ -ионов (табл. 3.2). Подобное соотношение между  $S_2^{2-}$ -ионами и  $S^{2-}$ -ионами наблюдалось в работе [128].

Наличие в структуре исследуемых образцов  $S_2^{2-}$ -ионов и образование элементарной серы однозначно указывает, что при синтезе  $Re_2S_7$ , в котором используются химические восстановители ( $H_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $CH_3CSNH_2$ ) и растворимые перренаты в кислотной среде, протекают окислительно-восстановительные реакции. Поэтому степень окисления Re в процессе синтеза может понижаться и, как показали результаты ЭПР, имеет нечетное значение.

Для Re наиболее устойчивой нечетной степенью окисления ниже семи является степень окисления +5. О возможном понижении степени окисления у Re в процессе синтеза  $Re_2S_7$  указывает и тот факт, что в химической технологии Re для улучшения процесса осаждения  $Re_2S_7$  в раствор добавляют, помимо сульфидирующих соединений, реагенты-восстановители типа гидразина или гидроксиламина [12].

Известно [8], что степень восстановления Re зависит от окислительно-восстановительного потенциала применяемого восстановителя, концентрации восстановителя, pH раствора, природы аниона, времени и температуры. В связи с этим, причину структурных различий  $Re_2S_7$ , синтезированного различными способами, следует искать в окислительно-восстановительных свойствах соединений, участвующих в синтезе и условиях его проведения.

Также стоит отметить, что у Tc, ближайшего химического аналога Re, в соединении  $Tc_2S_7$ , полученного сульфидным или тиосульфатным способами в кислотной среде, Tc имеет степень окисления +4 [97, 273, 274].

### 3.4 Оптические свойства водных суспензий $Re_2S_7$

Выделенные и высушенные в эксикаторе порошки  $Re_2S_7$ , полученные всеми исследованными способами, являются гидрофильными и практически полностью диспергируются в воде при обработке ультразвуком. Их гидрофильность по всей видимости обусловлена наличием на их поверхности  $HSO_4^-$ -ионов. В работе [45]

указывалось, что при синтезе  $\text{Re}_2\text{S}_7$  тиосульфатным способом можно получить растворимые в диметилформамиде порошки  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

На рис. 3.34, *кривые 1 и 2* представлены оптические спектры водных суспензий порошков  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных фотохимически способом. В оптических спектрах  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , обработанных толуолом и не промытых  $\text{HCl}$ , имеется широкая полоса с максимумами при 204 нм и 230 нм. После обработки порошка  $\text{Re}_2\text{S}_7$  5 М раствором  $\text{HCl}$  пики при 204 нм и 230 нм исчезают и в спектре  $\text{Re}_2\text{S}_7$  остается интенсивная полоса, охватывающая ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны с плохо выраженным максимумом при 194 нм. Совпадение в спектрах пиков при 204 нм и 230 нм для водной суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и для 0,0003 М раствора  $\text{NaReO}_4$  (рис. 3.34, *кривая 3*) позволяет утверждать, что в фотохимически полученном  $\text{Re}_2\text{S}_7$  присутствуют  $\text{ReO}_4^-$ -ионы, которые удаляются при промывке  $\text{HCl}$ .

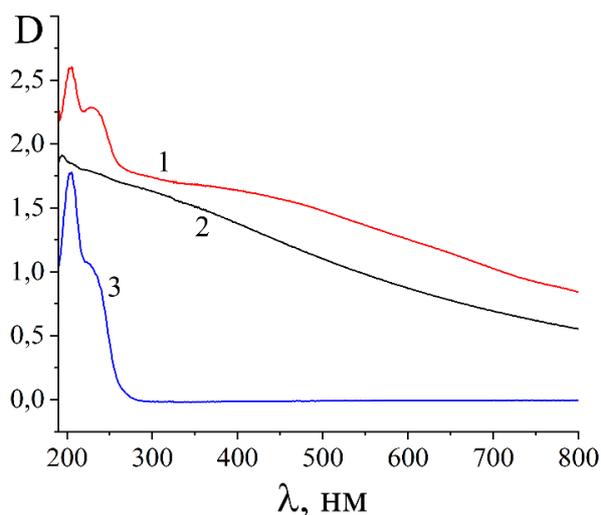


Рисунок 3.34 – Оптические спектры: 1 – суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (0,2 г/л), полученной фотохимически способом до отмывки  $\text{HCl}$ ; 2 – суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (0,15 г/л), полученной фотохимически способом после отмывки 5 М  $\text{HCl}$ ; 3 – 0,003 М водного раствора  $\text{NaReO}_4$ .

На рис. 3.35 представлены оптические спектры водных суспензий  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного сульфидным, тиосульфатным или тиацетамидным способами, после экстракции из них серы толуолом.

Водные суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученные тиосульфатным и тиацетамидным способами, имеют в спектре пики с максимумами при 204 нм и 230 нм, принадлежащие  $\text{ReO}_4^-$ -ионам. В спектре водной суспензий  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного сульфидным способом, наблюдается полоса с плохо выраженным максимумом при 194 нм, которая монотонно уменьшается к длинноволновой части спектра.

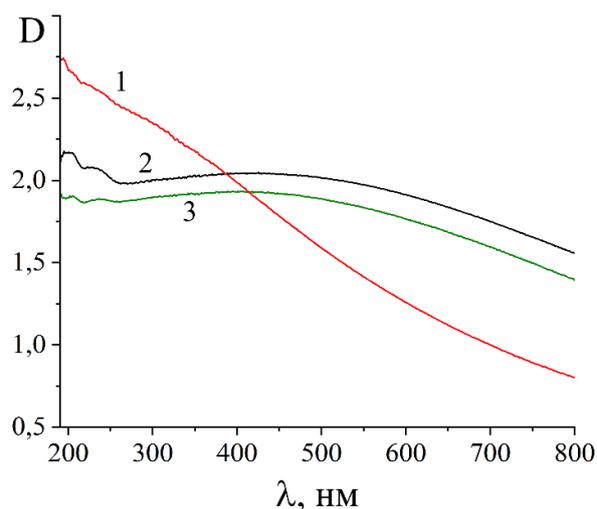


Рисунок 3.35 – Оптические спектры: 1 – суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (0,21 г/л), полученного сульфидным способом; 2 – суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (0,23 г/л), полученного тиосульфатным способом; 3 – суспензии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (0,17 г/л), полученного тиацетамидным способом.

По форме спектров образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученные фотохимически и сульфидным способами, подобны друг другу (рис. 3.34, кривая 2 и рис. 3.34, кривая 1). Сходство форм спектров также наблюдается и для образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных тиосульфатным и тиацетамидным способами (рис. 3.35 кривые 2 и 3).

### 3.5 Электронная микроскопия, размер и дзета-потенциал образующихся частиц

Облучение водных растворов  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 8 ч не приводит к выделению дисперсной фазы. Это указывает, что в процессе фотолиза образуются коллоидные частицы, устойчивые к коагуляции.

Размеры и морфология образующихся продуктов фотолиза были изучены методами электронной спектроскопии и лазерной дифракции.

Электронная просвечивающая микроскопия. В начальный момент УФ-облучения (1-2 мин) на подложке происходит формирование прозрачных коллоидных пленок, имеющих неправильную округлую форму. В объеме пленок наблюдаются темные участки ~ 5-10 нм, обладающих хорошо выраженной пространственной отдельностью (рис. 3.36, а). По всей видимости, эти темные участки являются зародышами  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

По данным просвечивающей микроскопии с увеличением времени облучения до 3 мин в растворе образуются длинные цепочечные структуры, состоящие из

наноразмерных частиц, формирующих на поверхности формваровой подложки разветвленные во все направления участки (рис. 3.36, б).

Из данных, представленных на рисунке 3.37, видно, что на поверхности агломератов, образующихся в течение 3 мин УФ-облучения, атомы рения, серы и кислорода распределены равномерно. Отношение S/Re (ат. %) в агломератах согласно рентгеновскому сканированию составляет 5,7. Это указывает на значительное образование элементарной серы в процессе фотолиза растворов без стабилизации pH и ее фиксирование на поверхности образующихся при фотолизе частицах  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

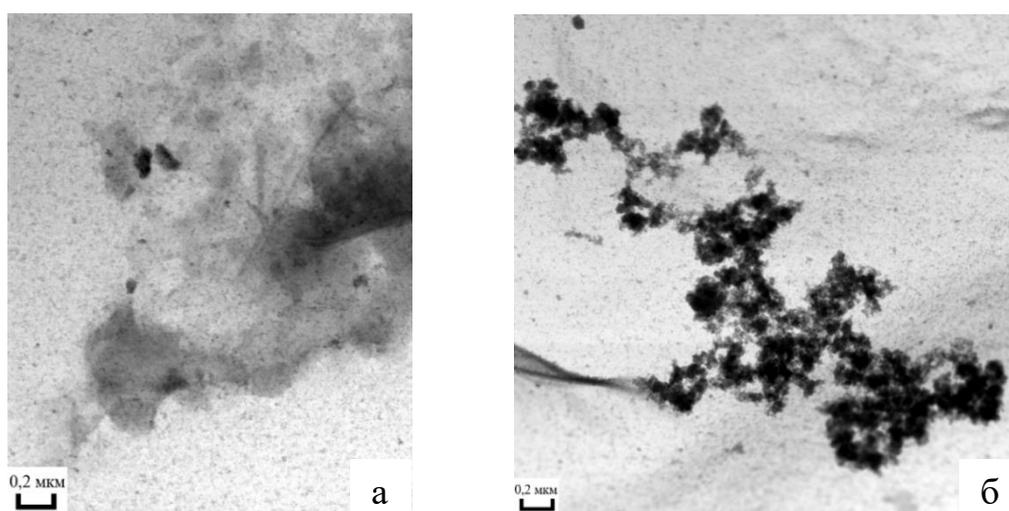


Рисунок 3.36 – Электронные микрофотографии частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся при УФ-облучении на формваровой подложке лампой KгCl ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222 \text{ нм}$ ) водных растворов, содержащих  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение: а – 1 мин; б – 3 мин. Естественное значение pH.

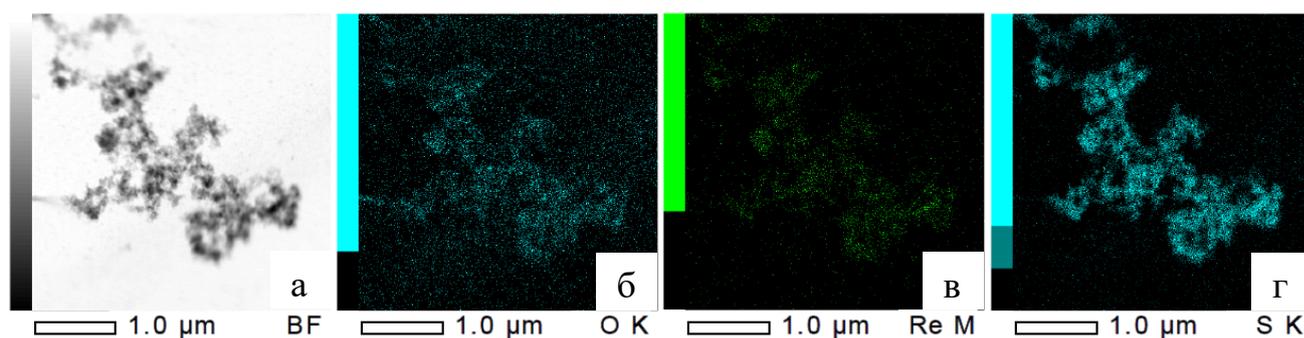


Рисунок 3.37 – Элементное картирование поверхности частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся при УФ-облучении на формваровой подложке лампой KгCl ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222 \text{ нм}$ ) водных растворов, содержащих  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 3 мин: а – STEM-изображение картируемой поверхности; карты распределения: б – кислорода; в – рения; г – серы. Естественное значение pH.

При облучении до 5 мин в образующихся в первоначальный момент пленках начинают формироваться изолированные структуры сферической формы размером от 20 до 80 нм (рис. 3.38, *а* и *б*).

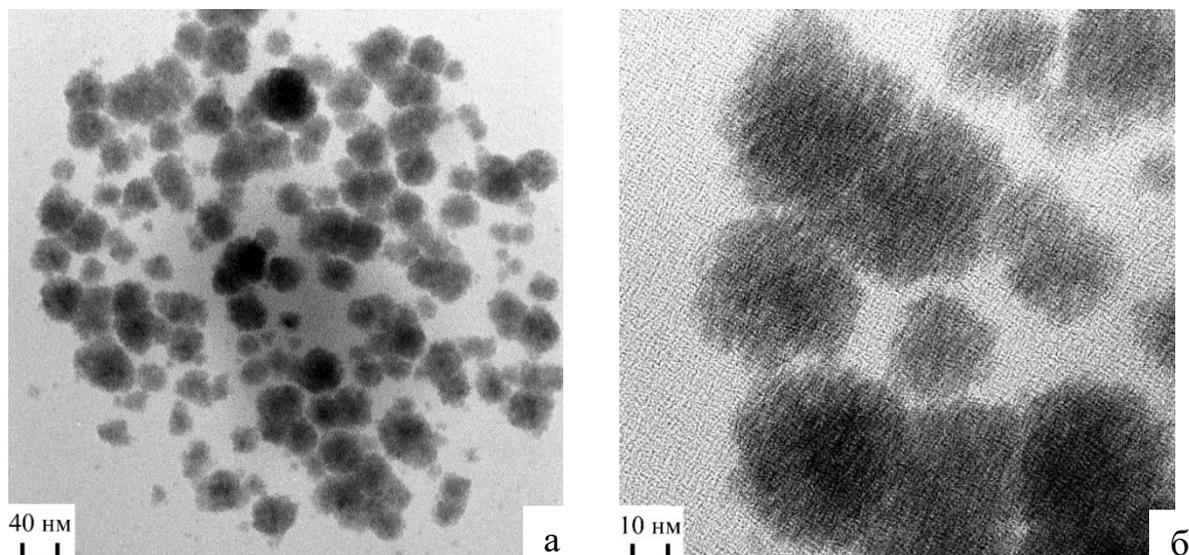


Рисунок 3.38 – Электронные микрофотографии частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся при УФ-облучении на формваровой подложке водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 5 мин лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм). Естественное значение pH.

После 9 ч фотолиза в фотолите ( $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл) преимущественно образуются плотные частицы сферической формы, имеющие размер  $\sim 100$  нм и широкое гало на картинах микроdifракций, что типично для аморфной структуры (рис. 3.39).

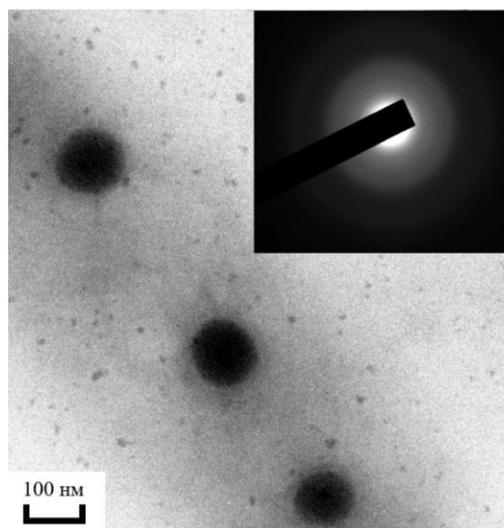


Рисунок 3.39 – Электронные микрофотографии частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 9 часов лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм).  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл. pH = 7,0. На вставке представлена микроdifракция.

Таким образом, данные электронной микродифракции об аморфности  $\text{Re}_2\text{S}_7$  находятся в соответствии с результатами РФА (рис. 3.26).

На рис. 3.39 видно, что частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  окружены замкнутой диффузной оболочкой. Ее изображение имеет более низкий контраст, чем у частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Состав оболочки нами не устанавливался, однако, можно предположить, что благодаря наличию этого диффузного слоя образующиеся при фотолизе частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  обладают высокой агрегативной устойчивостью.

*Размер и дзета-потенциал наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся в процессе фотолиза водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .*

Для оценки изменения гидродинамических диаметров и  $\zeta$ -потенциала образующихся в процессе УФ-облучения частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были исследованы растворы, содержащие 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , стабилизированные фосфатным буферным раствором при  $\text{pH} = 7,0$ . Распределение частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по размерам, образующихся в разные моменты УФ-облучения раствора лампой КгСл представлено на рис. 3.40, а изменение их  $\zeta$ -потенциала представлено на рис. 3.41.

Как следует из рис. 3.41  $\zeta$ -потенциал получаемых при фотолизе водных коллоидных растворов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  находится в области отрицательных значений, что указывает на адсорбцию анионов на поверхности частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которыми могут быть  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  или/и тиоперренат-ионы, а также ионы, входящие в состав буферного раствора –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

В течение первых 50 мин УФ-облучения в растворе происходит образование частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , характеризующихся широким распределением по размерам с максимумом гидродинамического диаметра  $\sim 735$  нм (индекс полидисперсности  $\text{PdI}=1,88$  и значением  $\zeta$ -потенциала  $-29,6 \pm 4$  мВ. Кроме этого, в растворе фиксируются частицы с диаметром 6,6 нм ( $\text{PdI}=0,05$ ) (рис. 3.40, 1).

После 110 мин облучения в фотолите происходят структурные изменения, приводящие в диапазоне от 50 до 2000 нм к бимодальному распределению частиц с максимумами  $\sim 242$  нм ( $\text{PdI}=0,44$ ) и  $\sim 1385$  нм ( $\text{PdI}=0,09$ ) (рис. 3.40, 2). При этом  $\zeta$ -потенциал коллоидного раствора становится более отрицательным и составляет  $-35,2 \pm 3,5$  мВ (рис. 3.41). В растворе также присутствуют частицы с гидродинамическим диаметром  $\sim 5,3$  нм ( $\text{PdI}=0,01$ ).

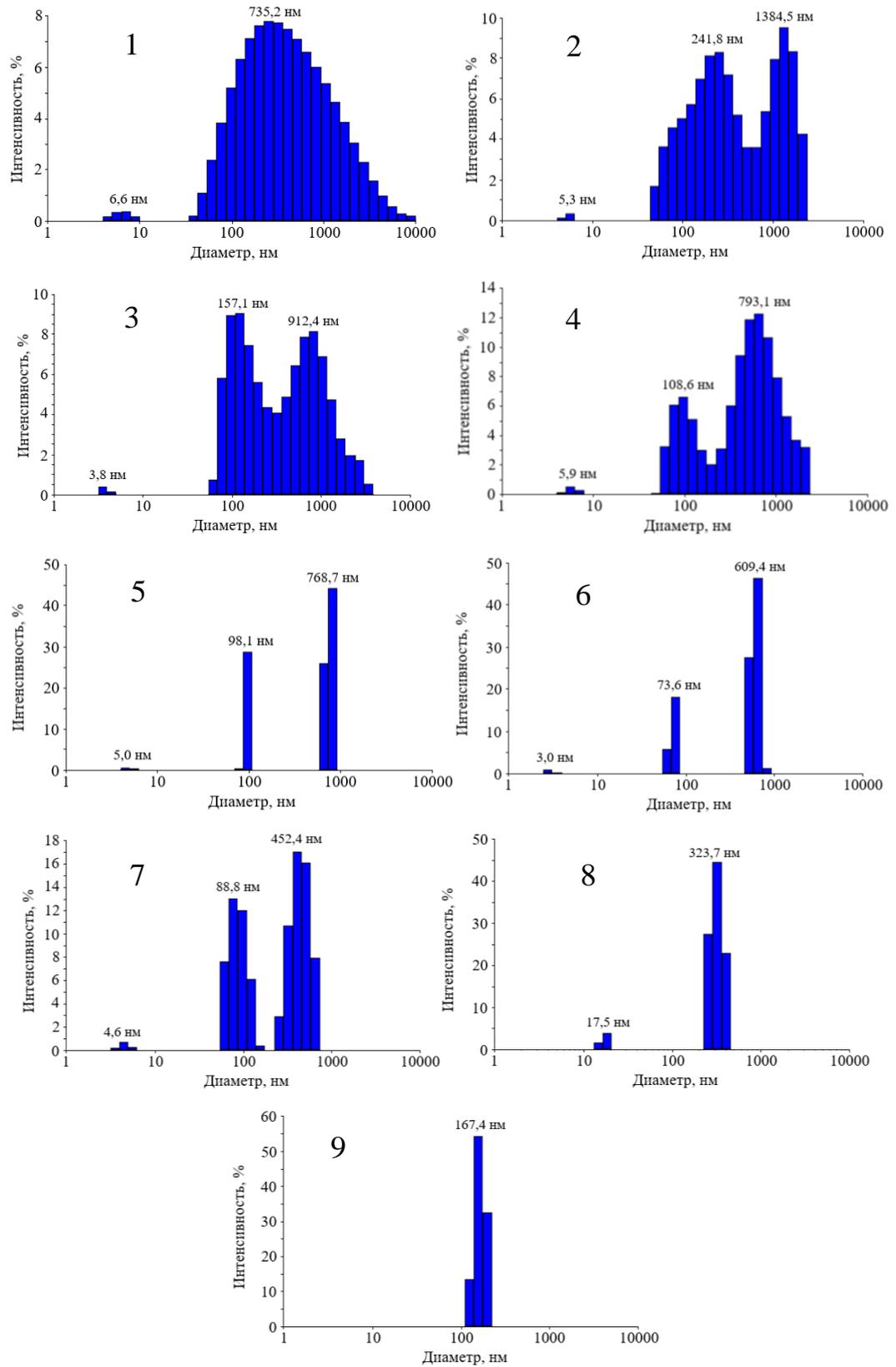


Рисунок 3.40 – Гистограммы распределения по интенсивности частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся при УФ-облучении лампой  $\text{KtCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и стабилизированных буферным раствором при  $\text{pH} = 7,0$ , в течение: 1 – 50 мин; 2 – 110 мин; 3 – 170 мин; 4 – 230 мин; 5 – 290 мин; 6 – 350 мин; 7 – 410 мин; 8 – 470 мин; 9 – 530 мин.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

Бимодальное распределение частиц в диапазоне от 50 до 2000 нм сохраняется на протяжении еще последующих 5 ч УФ-облучения (рис. 3.40, 3-7). При этом диаметры частиц и полидисперсность как мелкой, так и крупной фракции с увеличением времени УФ-облучения постепенно уменьшаются.

После 410 мин УФ-облучения в фотолите присутствуют частицы с размерами гидродинамического диаметра  $\sim 89$  нм ( $PdI=0,06$ ) и  $\sim 452$  нм ( $PdI=0,07$ ), а также  $\zeta$ -потенциалом  $-34,5 \pm 1,4$  мВ (рис. 3.40, 7 и рис. 3.41).

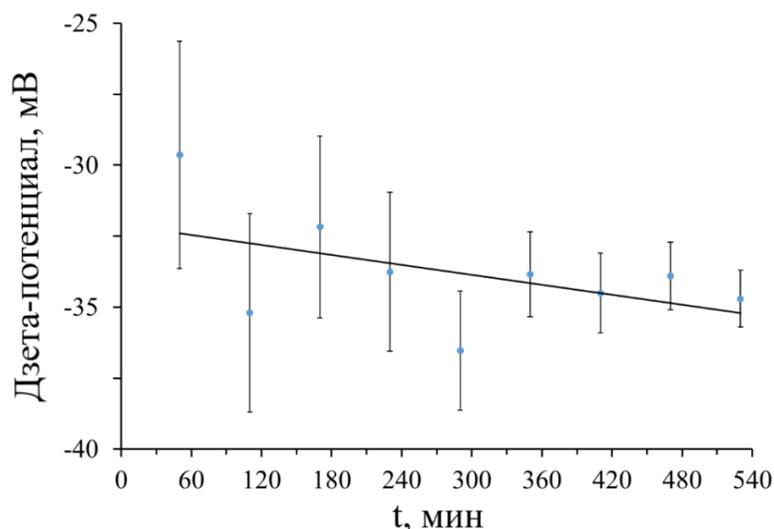


Рисунок 3.41 – Изменение  $\zeta$ -потенциала частиц  $Re_2S_7$ , образующихся в водном растворе, содержащем  $0,008$  М  $NaReO_4$  и  $0,096$  М  $Na_2S_2O_3$ , и стабилизированном буферным раствором при  $pH=7,0$ , в течение 530 мин УФ-облучения лампой  $KrCl$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм).  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

В диапазоне от 50 до 2000 нм после 470 мин фотолиза в коллоидном растворе регистрируется изменение вида распределения частиц  $Re_2S_7$  с бимодального на мономодальный с максимумом распределения  $\sim 324$  нм ( $PdI=0,03$ ). Кроме этого, в фотолите исчезает фракция малых частиц с размерами от 3 до 6 нм, массовое содержание которых на всем протяжении облучения составляло от 20 до 25 %, и появляется более крупная фракция с гидродинамическим диаметром  $\sim 17,5$  нм ( $PdI=0,01$ ) с массовым содержанием 14 % от общего количества частиц (рис. 3.40, 8).

После 530 мин УФ-облучения образующиеся частицы  $Re_2S_7$  обладают монодисперсностью, так как характеризуются узким интервалом распределения с максимумом  $\sim 167$  нм ( $PdI=0,02$ ). Это согласуется с размерами наночастиц  $Re_2S_7$  наблюдаемыми на микрофотографиях (рис. 3.40, 9 и рис. 3.39). Гидродинамический диаметр частиц  $Re_2S_7$  найденный с использованием метода динамического рассеяния

света несколько больше размера частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , наблюдаемых с помощью электронной микроскопии.

Существующая разница в размерах частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  на микрофотографиях и найденных с использованием метода динамического рассеяния света, по всей видимости, связана с тем, что в гидродинамический диаметр входит толщина адсорбционного слоя, формируемого отрицательно заряженными ионами на поверхности частиц, который на микрофотографиях представляется в виде диффузной оболочки, окружающей частицы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Анализ экспериментальных данных изменения гидродинамического диаметра и  $\zeta$ -потенциала в процессе фотолиза показывает, что образование монодисперсных фракций частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  приводит к стабилизации  $\zeta$ -потенциала, разброс его значений уменьшается (рис. 3.41). После 360 мин фотолиза и до 530 мин фотолиза среднее значение  $\zeta$ -потенциала удерживается около -34 мВ.

Значение  $\zeta$ -потенциала (положительное или отрицательное) рассматривают как характерное значение для условного разделения низкозаряженных поверхностей и высокозаряженных поверхностей. Суспензии с  $\zeta$ -потенциалом частиц в диапазоне до 10 мВ классифицируются как крайне нестабильные; при  $\zeta$ -потенциале от 10 до 20 мВ рассматривают как относительно стабильные; при  $\zeta$ -потенциале от 20 до 30 мВ оценивают как умеренно стабильные, а при значениях  $\zeta$ -потенциала более 30 мВ считают высокостабильными [275].

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно утверждать, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и стабилизированных фосфатным буферным раствором при  $\text{pH} = 7,0$ , можно получить высокостабильный монодисперсный нанокolloид  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с размерами частиц  $\sim 100$  нм.

На рис. 3.41 представлены данные изменения  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся в водном растворе, содержащем 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , без стабилизации  $\text{pH}$ . Сопоставление изменения значений  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворах без и со стабилизацией  $\text{pH}$  показывает, что в растворах без стабилизации  $\text{pH}$  с увеличением времени фотолиза устойчивость частиц уменьшается, а в присутствии буферного раствора – увеличивается.

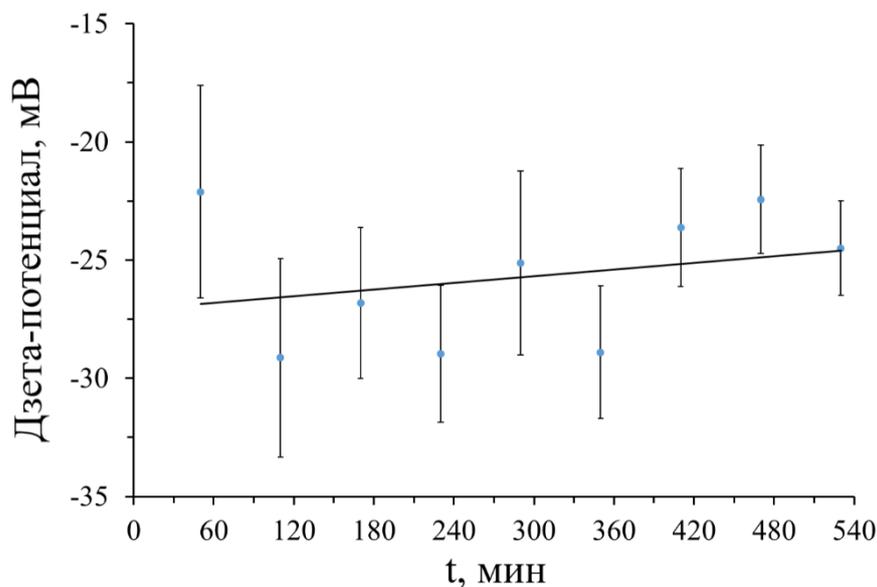


Рисунок 3.42 – Изменение  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , образующихся в водном растворе, содержащем 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , без стабилизации рН, в течение 530 мин УФ-облучения лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм).  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что в стабилизации частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  принимают участие ионы, входящие в состав буферного раствора –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , а также тем, что формирование стабилизирующей оболочки вокруг  $\text{Re}_2\text{S}_7$  зависит от величины рН.

### 3.6 Стабильность частиц $\text{Re}_2\text{S}_7$ после синтеза

Для оценки стабильности коллоидных растворов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  были фотохимически приготовлены два раствора. Первый – коллоидный раствор  $\text{Re}_2\text{S}_7$  – был приготовлен при УФ-облучении лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) в течение 9 ч водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии фосфатного буфера с рН = 7,0. Второй – коллоидный раствор  $\text{Re}_2\text{S}_7$  – был приготовлен и получен при тех же условиях, но не был стабилизирован буферным раствором. После облучения во втором растворе значение рН составляло 4,2. Растворы хранились в темном месте.

Анализ стабильности частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в коллоидных растворах проводился спектрофотометрически. Пробы для анализа отбирали сверху из осветленной части раствора и их оптическую плотность измеряли на спектрофотометре. Эксперимент длился в течение 14 суток, прошедших с момента УФ-облучения. Результаты изменения оптической плотности коллоидных растворов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при 610 нм от времени, прошедшего с момента УФ-облучения, приведены на рис. 3.43.

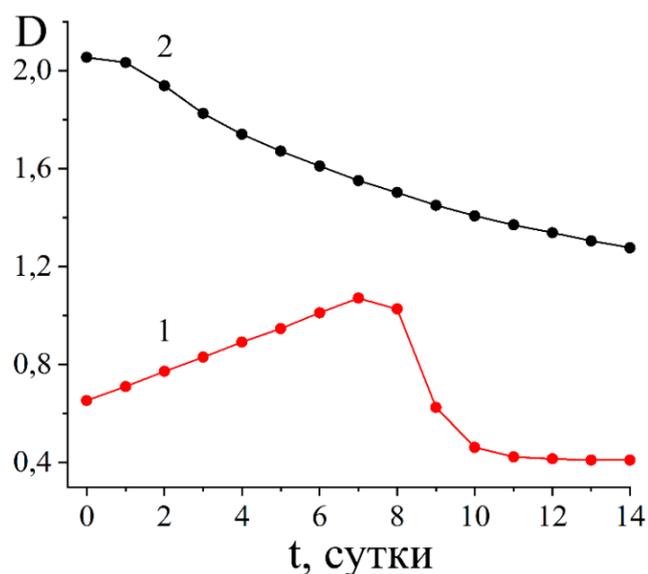


Рисунок 3.43 – Изменение оптической плотности в фотолитах при 610 нм от времени, прошедшего с момента УФ-облучения, полученных: 1 – без стабилизации pH; 2 – при pH = 7,0.

Результаты показывают, что в коллоидном растворе  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученном фотохимически без стабилизации pH, практически сразу наблюдается увеличение оптической плотности, что свидетельствует о протекании в нем темновых процессов, заканчивающихся седиментацией частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . На 7 сутки в нем визуально наблюдали взвесь продуктов фотохимической реакции, а на 10 сутки раствор был слабо окрашен, при этом дне колбы был сформирован плотный темно-коричневый осадок.

Для раствора, стабилизированного фосфатным буферным раствором, оптическая плотность уменьшается в течение 14 суток и визуально образование взвеси продуктов фотолиза в течение 14 суток не наблюдается. Через 60 суток окраска раствора становится более светло-коричневой, но даже при такой длительной выдержке осаждения частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в осадок не наблюдается.

Полученные результаты служат подтверждением того, что при фотолизе растворов, стабилизированных фосфатным буферным раствором с pH = 7,0, образуются устойчивые коллоидные растворы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

### 3.7 Определение квантовых выходов

Для определения квантовых выходов образования ренийсодержащих соединений (тиоперренаты и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ) и фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов облучали лампой KrCl водный раствор, содержащий 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при pH = 7,0 и объемом 10 мл.

*Определение квантового выхода образования ренийсодержащих продуктов фотолиза.* Для определения квантового выхода образования ренийсодержащих продуктов фотолиза смесь для фотолиза облучали в течение 3 ч. Время облучения было выбрано из-за линейного изменения концентраций ренийсодержащих продуктов за этот период (рис. 3.6), а также из-за достижения определяемыми соединениями концентраций, которые возможно было зарегистрировать.

Концентрацию Re, входящего в ренийсодержащие соединения, образовавшиеся в процессе УФ-облучения, определяли атомно-эмиссионным методом после их отделения на порошке  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  как это описано в разделе 2.5.1. Это дало возможность определить суммарный квантовый выход фотохимической реакции по рению.

Эксперимент по определению квантового выхода проводили 5 раз и в результате было определено, что его значение по рению составляет  $0,009 \pm 0,002$  ( $P=95\%$ ). Относительное стандартное отклонение составило 12 %.

*Определение квантового выхода фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.* На рис. 3.44 представлена кинетика фотохимического разложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. Из рисунка следует, что фоторазложение  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов происходит линейно, а их содержание в 10 мл уменьшается с 96 мг до 46 мг за 9 ч фотолиза.

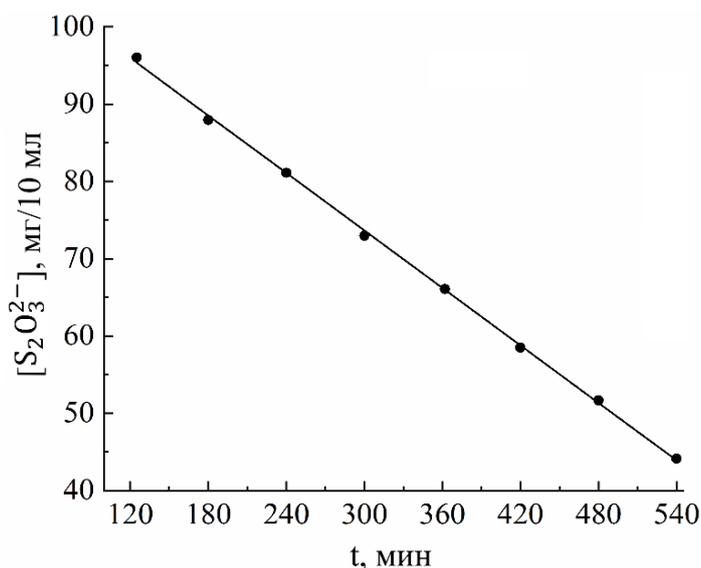


Рисунок 3.44 – Кинетика фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{pH}=7,0$ . Лампа  $\text{KrCl}$ .  $V_{\text{обл. р-ра}} = 10$  мл.

Квантовый выход фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , определяли с использованием ИК-спектроскопии на

приставке НПВО. Определение концентрации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, оставшихся после УФ-облучения, осуществляли с использованием градуировочного графика (рис. 2.3).

Рассчитанный квантовый выход фоторазложения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов составил  $0,276 \pm 0,017$  ( $P=95\%$ ). Относительное стандартное отклонение составило 2,4 %.

Из полученных результатов следует, что для увеличения квантового выхода тиоперренатов и  $Re_2S_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М  $Na_2S_2O_3$  и 0,008 М  $NaReO_4$ , необходимо использовать эксимерную лампу KrCl с большим энергетическим потоком фотонов или модуль из нескольких эксимерных ламп KrCl.

### 3.8 Фотолиз водных растворов тиоперренатов

Водные растворы тиоперренат-ионов были получены при взаимодействии  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$  в солянокислой среде как описано в работе [28]. После выделения твердофазного  $Re_2S_7$  центрифугированием в маточном растворе остаются тиоперренат-ионы. Электронные спектры поглощения раствора тиоперренат-ионов после разбавления маточного раствора в 5 раз водой и фосфатным буферным раствором с  $pH = 7,0$  представлены на рис. 3.45.

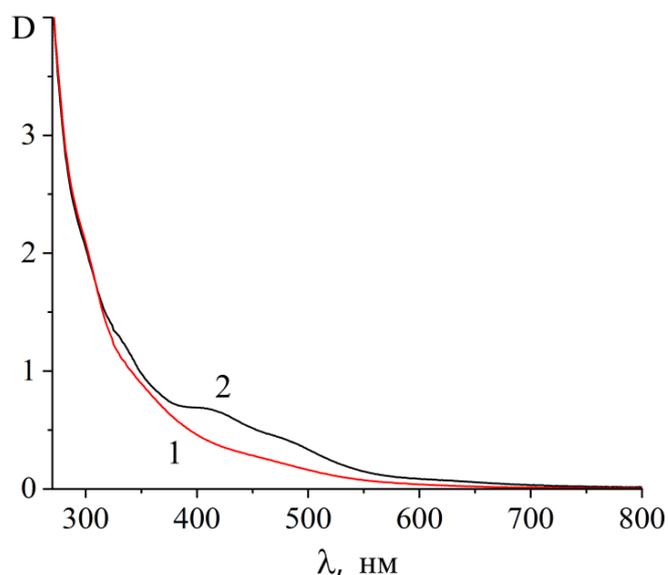


Рисунок 3.45 – Электронные спектры раствора тиоперренат-ионов после разбавления в 5 раз маточного раствора: 1 – водой; 2 – фосфатным буферным раствором с  $pH = 7,0$ .

После разбавления водой раствор тиоперренат-ионов имеет  $pH = 3,8$ . В области от 270 до 900 нм его электронный спектр поглощения представлен практически бесструктурной полосой. После разбавления маточного раствора в 5 раз фосфатным

буфером с  $\text{pH}=7,0$  на кривой поглощения четко проявляются максимумы при  $\sim 350$  нм,  $\sim 400$  нм и  $\sim 475$  нм, относящиеся к поглощению тиоперренат-ионов  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$  (табл. 1.1). Это указывает, что в нейтральных растворах молярный коэффициент светопоглощения тиоперренат-ионов выше, чем в кислых. Отсутствие выраженного поглощения в области  $\sim 300$  нм свидетельствует об отсутствии монотиоперренат-ионов ( $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ) в растворе или об их значительно меньшем содержании в растворе по сравнению с тиоперренат-ионами более высокой степени замещения.

На рис. 3.46 представлены электронные спектры водных растворов с  $\text{pH} = 7,0$ , содержащих тиоперренат-ионы при различном времени УФ-облучения излучением с  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм.

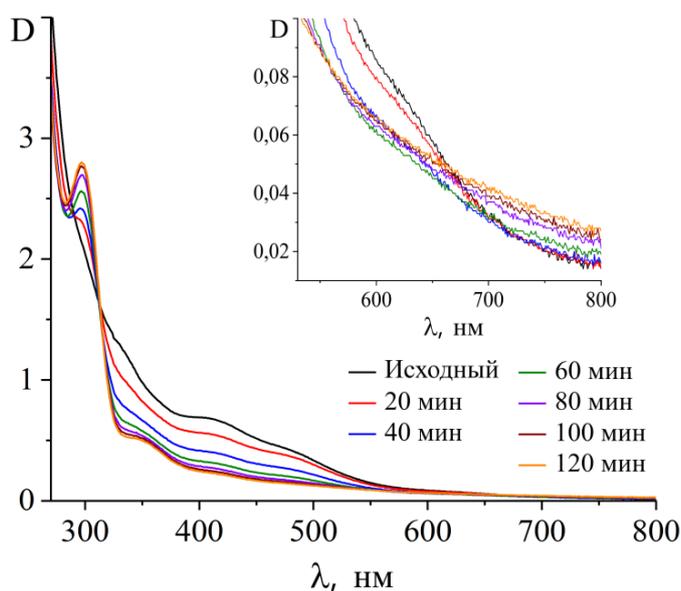


Рисунок 3.46 – Электронные спектры водных растворов, содержащих тиоперренат-ионы при различном времени УФ-облучения (лампа  $\text{KrCl}$ ).  $\text{pH} = 7,0$ .  $V_{\text{обл. р-ра}} = 10$  мл. На вставке показана часть спектра в более крупном масштабе.

В течение облучения раствор меняет цвет с темно-коричневого на желто-коричневый. В спектрах, снятых после фотолиза появляется и нарастает со временем облучения поглощение при 298 нм. При этом уменьшается интенсивность полос поглощения, принадлежащих тиоперренат-ионам  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$  и  $\text{ReS}_4^-$ . Полоса с максимумом при 298 нм принадлежит  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ -ионам (табл. 1.1). Из этого следует, что при УФ-облучении смеси тиоперренат-ионов доля высокозамещенных тиоперренат-ионов в растворе со временем облучения уменьшается, а доля монотиоперренат-иона возрастает.

УФ-облучение водных растворов тиоперренат-ионов приводит к повышению поглощения в области от 600 до 800 нм (рис. 3.46, *вставка*). В этой области спектра поглощает  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (рис. 3.34 и 3.35). Значит, его образование в фотолите происходит при фотораспаде высокозамещенных тиоперренат-ионов. Согласно работе [129]  $\text{ReS}_4^-$ -ион обладает фотохимической активностью и наиболее вероятно, что при его фотораспаде происходит образование  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Таким образом, синтез  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и  $\text{ReO}_3\text{S}^-$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих тиоперренат-ионы, можно представить следующим образом. В водном растворе, содержащем тиоперренат-ионы, существует подвижное равновесие между четырьмя тиоперренат-ионами, различающимися полнотой замещения кислорода на серу –  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ,  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$  и  $\text{ReS}_4^-$ .



При УФ-облучении ионы  $\text{ReS}_4^-$  превращаются в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  по реакции:



Для восполнения ионов  $\text{ReS}_4^-$  в растворе происходят реакции его образования из низкозамещенных тиоперренат-ионов:



И далее для восполнения в растворе ионов  $\text{ReOS}_3^-$  происходит реакция:



Следовательно, по мере образования  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в растворе будет происходить повышение концентрации  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ -ионов, что и фиксируется на рис. 3.46.

Полученные результаты указывают, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , не только образование тиоперренат-ионов происходит вследствие фотохимической реакции, но и возникновение в растворе  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , также обусловлено ей.

### 3.9 Лазерный импульсный фотолиз водных растворов, содержащих перренат и тиосульфат натрия

Для практического применения разрабатываемого фотохимического способа синтеза тиоперренат-ионов и наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  важным является понимание механизма их образования при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При рассмотрении механизма образования тиоперренат-ионов и наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$

необходимо рассматривать не только результаты, полученные стационарными методами фотолиза, но и учитывать первичные фотопроцессы, проходящие в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Для определения интермедиатов, образующихся при фотолизе смеси  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , использовали метод наносекундного лазерного импульсного фотолиза, проведенный в лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, г. Новосибирск.

Из литературы известно, что фотолиз  $\text{ReO}_4^-$ -ионов происходит в присутствии восстановителя в сильноокислотных растворах [175]. Поэтому предполагали, что при УФ-облучении нейтральных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ионы  $\text{ReO}_4^-$  могут участвовать только в реакциях с первичными продуктами фотолиза  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. Если такое взаимодействие будет происходить, то можно ожидать, что оно должно сказываться на кинетике образования или гибели интермедиатов, образующихся при фотораспаде  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу для водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , записывали кинетические кривые изменения промежуточного поглощения при 360 нм, относящегося к полосе поглощения ион-радикала  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  и образующегося при фотолизе  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов [218].

Как видно из рис. 3.47, добавление  $\text{NaReO}_4$  к растворам  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  вплоть до концентрации  $4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л не влияет на вид кинетических кривых.

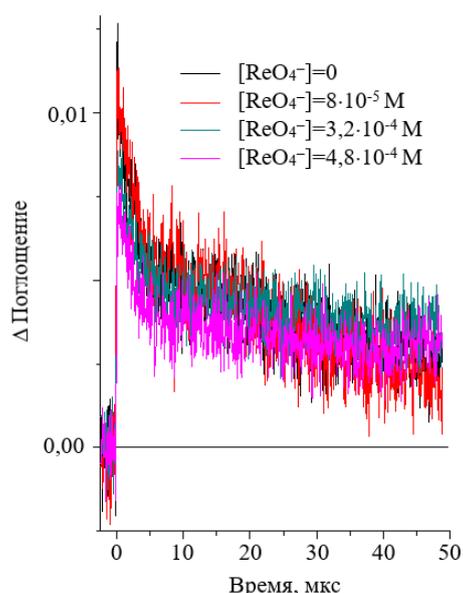


Рисунок 3.47 – Кинетические кривые изменения поглощения ион-радикала  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  при 360 нм водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  без добавки и с добавкой  $\text{NaReO}_4$ .

Полученные результаты указывают, что  $\text{ReO}_4^-$ -ионы при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , не подвергаются фотолизу и не взаимодействуют с короткоживущих промежуточных продуктами, образующимися при фотораспаде  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

В связи с этим для выяснения механизма образования тиоперренат-ионов при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , потребовалось отдельное подробное изучение фотохимии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах, которое представлено в главе 4.

### 3.10 Выводы по третьей главе

1. Скорость накопления продуктов фотолиза при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaReO}_4$ , с  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм больше, чем при облучении растворов излучением с  $\lambda_{\text{макс.}} = 207$  нм,  $\lambda_{\text{макс.}} = 254$  нм и  $\lambda_{\text{макс.}} = 283$  нм.

2. Наиболее эффективно накопление продуктов фотолиза происходит при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 0,008 М  $\text{NaReO}_4$ , эксимерной лампой KrCl ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) в интервале pH от 6,8 до 7,1.

3. Образование продуктов фотолиза в облучаемой смеси, содержащей  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в щелочном интервале, начинается при pH  $\sim 11,3$  и протекает с его понижением.

4. Продуктами фотолиза водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaReO}_4$  являются тиоперренат-ионы ( $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ,  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$ ),  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , а также ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  и элементарная сера.

5. Образование  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при фотолизе водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaReO}_4$ , происходит вследствие фоторазложения  $\text{ReS}_4^-$ -ионов.

6. Скорость образования продуктов фотолиза при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 0,008 М  $\text{NaReO}_4$ , эксимерной лампой KrCl ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) протекает по нулевому порядку. Добавки к фотолизуемому раствору  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , тиоацетамида или тиомочевины снижают выход тиоперренат-ионов; добавки  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$  не влияют на их выход, а добавка  $\text{S}^{2-}$  повышает выход тиоперренат-ионов.

7. Образцы рентгеноаморфного  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного фотохимическим способом по составу практически не отличаются от  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного тиосульфатным, сульфидным

или тиоацетамидным способами. Независимо от способа получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  он содержит воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом, гидросульфат-ионы, а также тиоперренат-ионы, не полностью прореагировавшие с сульфидирующими реагентами.

8. При УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и стабилизированных фосфатным буферным раствором при  $\text{pH}=7,0$ , можно получить высокостабильный монодисперсный нанокolloид  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с размерами частиц  $\sim 100$  нм.

9. При УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и стабилизированных фосфатным буферным раствором при  $\text{pH} = 7,0$ , квантовый выход образования ренийсодержащих продуктов составил  $0,009 \pm 0,002$ , а квантовый выход фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов составил  $0,276 \pm 0,017$ . Из полученных результатов следует, что для увеличения квантового выхода тиоперренатов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 0,008 М  $\text{NaReO}_4$ , необходимо использовать эксимерную лампу  $\text{KrCl}$  с большим энергетическим потоком фотонов или модуль из нескольких эксимерных ламп  $\text{KrCl}$ .

10. Реализован принципиально новый вариант синтеза тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , который основан на фотохимической реакции и осуществляется без использования токсичных реагентов в нейтральной среде.

11. Результаты стационарного и лазерного импульсного фотолиза водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , не объясняют причину образования тиоперренат-ионов. Кроме этого, не ясна роль кислорода в их образовании. За фотоактивность в водном растворе, содержащем  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , отвечает  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион, поэтому для выяснения механизма образования тиоперренат-ионов необходимо отдельное подробное изучение фотохимии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах.

## ГЛАВА 4 ФОТОХИМИЯ $S_2O_3^{2-}$ -ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОПЕРРЕНАТ-ИОНОВ и $Re_2S_7$

Для изучения фотолиза водных растворов  $Na_2S_2O_3$  были использованы методы стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

С применением наносекундного лазерного импульсного фотолиза регистрировали первичные продукты, образующиеся при УФ-облучении водных растворов  $Na_2S_2O_3$ . Зарегистрированные интермедиаты были идентифицированы с использованием квантово-химических расчетов. С помощью стационарного фотолиза была получена информация о конечных продуктах фотолиза водных растворов  $Na_2S_2O_3$ .

Применение такого комплексного подхода, сочетающего практические и теоретические исследования фотолиза водных растворов  $Na_2S_2O_3$ , позволило объяснить влияние кислорода на кинетическое поведение ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$ , а также предположить механизм образования тиоперренат-ионов при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ . Результаты данной главы опубликованы в работах [276-278].

### 4.1 Стационарный фотолиз водных растворов $Na_2S_2O_3$

Эксперименты по стационарному фотолизу  $Na_2S_2O_3$  проводили с облучением при 222 нм как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Кислород воздуха удаляли из растворов, пропуская через них аргон. Образование продуктов фотолиза регистрировали с помощью спектрофотометрии в области от 190 нм до 900 нм.

На рис. 4.1 показан электронный спектр поглощения  $Na_2S_2O_3$  (0,00051 М) и его деконволюция. Стрелками отмечены длины волн УФ-облучения в фотохимических экспериментах.

Деконволюция электронного спектра поглощения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов с помощью функций Гаусса показывает наличие трех полос поглощения: *A* при  $\lambda_{max} = 236$  нм, *B* при  $\lambda_{max} = 216$  нм и *C* при  $\lambda_{max} = 186$  нм, что совпадает с известными в литературе данными [191].

Эксперименты по стационарному фотолизу проводили с использованием лампы KrCl, которая имеет излучение при  $\lambda_{max} = 222$  нм. Излучение попадает в область как полосы *B*, так и в край полосы *A*  $S_2O_3^{2-}$ -ионов, причем вклад последней незначителен. В

экспериментах по лазерному импульсному фотолизу  $S_2O_3^{2-}$ -ионов использовалось возбуждение при  $\lambda_{\max} = 266$  нм, что попадает в края полос *A* и *B* их поглощения.

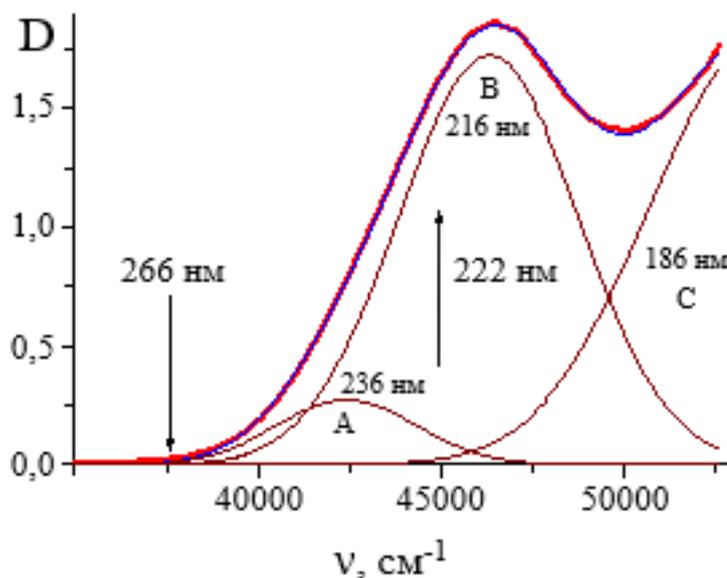


Рисунок 4.1 – Электронный спектр поглощения 0,00051 М водного раствора  $Na_2S_2O_3$  и его деконволюция.

#### 4.1.1 Исследование фотолиза $Na_2S_2O_3$ в бескислородных водных растворах

При УФ-облучении водных растворов  $Na_2S_2O_3$  с концентрацией 0,00051 М в отсутствии растворенного кислорода в течение 13 мин происходит постепенное уменьшение поглощения при 215 нм и увеличение поглощения при 190 нм (рис. 4.2).

Поглощение в области от 270 до 400 нм проходит через максимум (рис. 4.2, вставка). Данные наблюдения можно объяснить тем, что в процессе УФ-облучения водных растворов  $S_2O_3^{2-}$ -ионов происходит образование продуктов фотолиза, которые обладают собственной светочувствительностью, и под воздействием УФ-излучения они расходятся во вторичном фотохимическом процессе с образованием своих продуктов фотолиза, поглощающих при 190 нм.

При УФ-облучении водных растворов  $Na_2S_2O_3$  с концентрацией 0,0021 М (рис. 4.3) в спектре в начальный момент (60 с) появляется широкая бесструктурная полоса поглощения, которая при увеличении времени фотолиза уменьшается (рис. 4.3, вставка), что подтверждает предположение о собственной светочувствительности продуктов фотолиза  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.

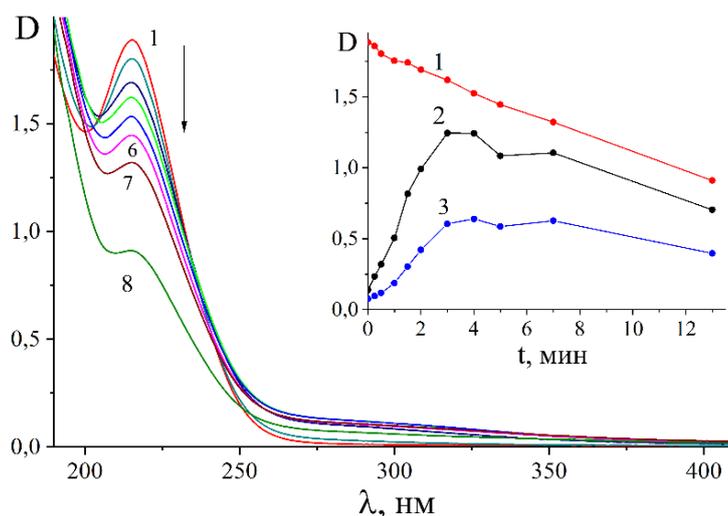


Рисунок 4.2 – Изменения в электронных спектрах поглощения в бескислородных водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,00051 М при облучении лампой КгСl: 1 – 0 с; 2 – 30 с; 3 – 120 с; 4 – 180 с; 5 – 240 с; 6 – 300 с; 7 – 420 с; 8 – 780 с. На вставке - фотокинетические кривые при: 1 – 215 нм, 2 – 285 нм ( $\times 10$ ); 3 – 340 нм ( $\times 10$ ).

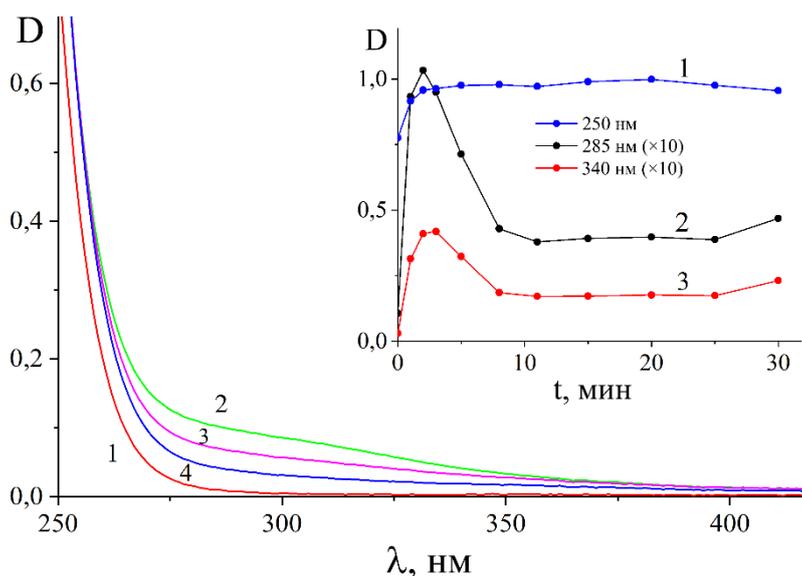


Рисунок 4.3 – Изменения в электронных спектрах поглощения в бескислородных водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,0021 М при облучении лампой КгСl: 1 – 0 мин; 2 – 1 мин; 3 – 2 мин; 4 – 3 мин. На вставке - фотокинетические кривые при: 1 – 250 нм, 2 – 285 нм ( $\times 10$ ); 3 – 340 нм ( $\times 10$ ).

#### 4.1.2 Исследование фотолиза $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в воздушно-насыщенных водных растворах

Присутствие кислорода в водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  резко изменяет их фотохимические свойства. Изменения в электронных спектрах поглощения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в насыщенных воздухом растворах с концентрацией 0,00051 М и концентрацией

0,0021 М, вызванные возбуждением на длине волны 222 нм, представлены на рис. 4.4 и 4.5, соответственно.

При УФ-облучении водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,00051 М (рис. 4.4) полоса при 215 нм полностью исчезает в течение 5 мин облучения. На начальной стадии фотолиза (время УФ-облучения менее 100 с на рис. 4.4) сохраняется изобестическая точка при 252 нм.

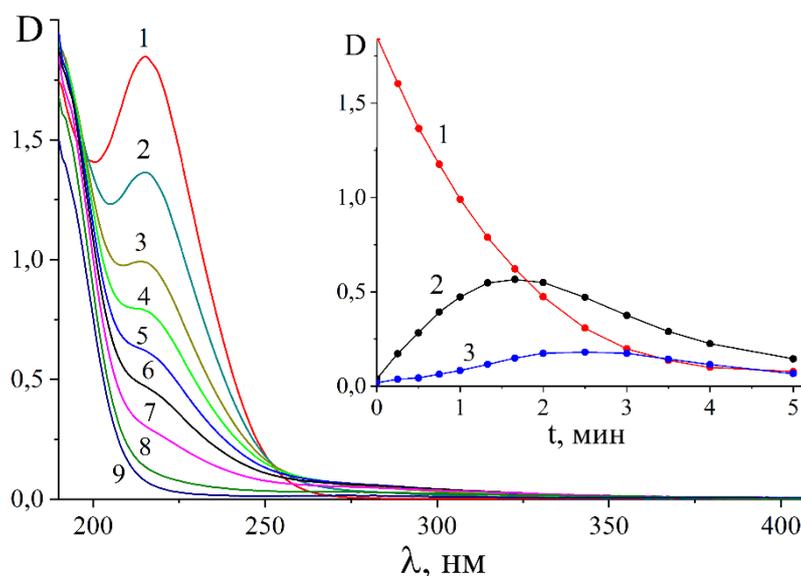


Рисунок 4.4 – Изменения в электронных спектрах поглощения в воздушно-насыщенных водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,00051 М при облучении лампой KгCl: 1 – 0 с; 2 – 30 с; 3 – 60 с; 4 – 80 с; 5 – 100 с; 6 – 120 с; 7 – 150 с; 8 – 210 с; 9 – 300 с. На вставке – фотокинетические кривые, полученные при: 1 – 215 нм; 2 – 285 нм ( $\times 10$ ); 3 – 340 нм ( $\times 10$ ).

При более длительном облучении изобестическая точка исчезает. Поглощение в области от 270 до 400 нм проходит через максимум (вставка на рис. 4.4), что совпадает с изменениями фотохимической кривой, полученной в анаэробных условиях. Однако в присутствии кислорода реакция фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов протекает наиболее эффективно и с большей скоростью. Это позволяет утверждать, что растворенный кислород играет важную роль в процессе фотолиза водных растворов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. При УФ-облучении водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,0021 М (рис. 4.5) в растворе происходит образование коллоида. Спектр облучаемого раствора представляет собой суперпозицию поглощения в области от 260 до 700 нм и рассеяния света коллоидными частицами. Было сделано предположение, что коллоид является аналогом золя Раффо [231], состоящим в основном из полимерной серы  $\text{S}_n$  и полиотионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_m\text{O}_6$ .

В спектре поглощения (рис. 4.5, вставка) присутствует максимум, который находится в области  $\sim 300$  нм и в процессе фотолиза постепенно смещается до  $\sim 350$  нм. Оптическая плотность в видимой области спектра при увеличении времени облучения постепенно возрастает.

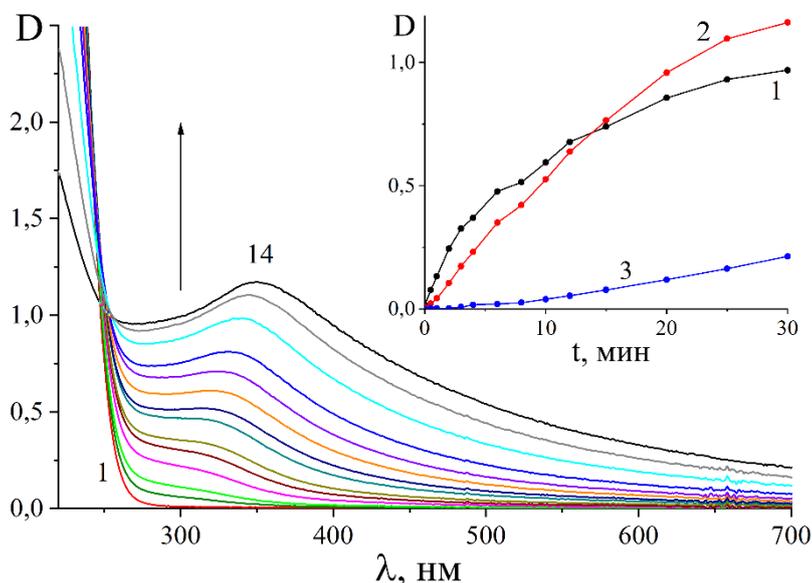


Рисунок 4.5 – Изменения в электронных спектрах поглощения в воздушно-насыщенных водных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,0021 М при облучении лампой КгСl: 1 – 0 мин; 2 – 0,5 мин; 3 – 1 мин; 4 – 2 мин; 5 – 3 мин; 6 – 4 мин; 7 – 6 мин; 8 – 8 мин; 9 – 10 мин; 10 – 12 мин; 11 – 15 мин; 12 – 20 мин; 13 – 25 мин; 14 – 30 мин. На вставке - фотокинетические кривые, полученные при: 1 – 285 нм, 2 – 370 нм; 3 – 700 нм.

Для более детального изучения фотолиза водных растворов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов и идентификации продуктов, образующихся при УФ-облучении, был изучен фотолиз 0,005 М воздушно-насыщенных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

УФ-облучение воздушно-насыщенного водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,005 М в первые минуты фотолиза приводит к появлению опалесценции, вызванной образованием коллоидной серы. При этом в электронном спектре регистрируется поглощение с максимумом  $\sim 300$  нм (рис. 4.6). С увеличением продолжительности фотолиза мутность фотолита повышается, а поглощение при 300 нм батохромно смещается в видимую область, достигая при 110 мин облучения максимальных значений светопоглощения при  $\sim 435$  нм.

Батохромное смещение положения пика указывает на увеличение среднего размера коллоидных частиц серы в процессе УФ-облучения. Однако при этом сохраняется их седиментационная устойчивость, которая может быть обеспечена

адсорбцией на поверхности серы длинноцепочечных серосодержащих соединений, выполняющих роль поверхностно-активных веществ.

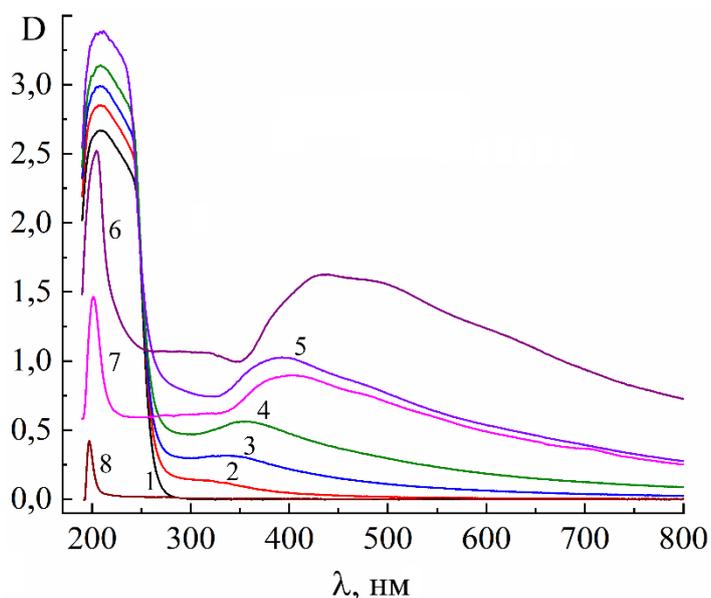


Рисунок 4.6 – Спектральные изменения при облучении 0,005 М воздушно-насыщенного водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  излучением эксимерной лампы KrCl: 1 – 0 мин; 2 – 5 мин; 3 – 15 мин; 4 – 30 мин; 5 – 60 мин; 6 – 120 мин; 7 – 180 мин; 8 – 240 мин.  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 250$  мл.

С использованием ВЭЖХ в фотолите были идентифицированы тетратионат-ионы ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) и пентатионат-ионы ( $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ ). Их образование происходит с первых минут УФ-облучения раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и они регистрируются в фотолите до полного расходования  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, которое наступает после  $\sim 130$  мин облучения (рис. 4.7).

Согласно работе [191] фотораспад  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов в водных растворах при УФ-облучении излучением с  $\lambda_{\text{макс}} = 228,8$  нм преимущественно протекает по реакции:



Поскольку в экспериментах для облучения использовали излучение с  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм, то можно считать, что реакция 4.1 является основной реакцией фотораспада  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов с концентрацией 0,005 М в водных растворах. Тогда образование обнаруженных полиатионат-ионов при УФ-облучении воздушно-насыщенных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  может происходить по реакциям:



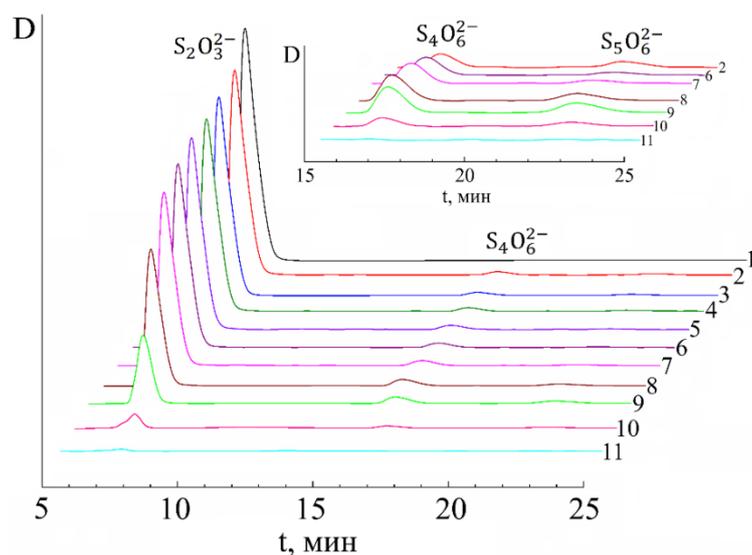


Рисунок 4.7 – Хроматограммы 0,005 М воздушно-насыщенного водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после облучения эксимерной лампой  $\text{KrCl}$ : 1 – 0 мин, 2 – 2,5 мин, 3 – 5 мин, 4 – 7,5 мин, 5 – 10 мин, 6 – 15 мин, 7 – 20 мин, 8 – 36 мин, 9 – 67 мин, 10 – 100 мин, 11 – 130 мин.  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 250$  мл. На вставке показана часть хроматограммы в более крупном масштабе.

Накопление серы в растворе продолжается в течение  $\sim 110$  мин УФ-облучения раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а затем начинает снижаться (рис. 4.8, *кривые 1 и 2*). Это указывает, что в растворе протекают окислительно-восстановительные реакции, в которых сера с момента своего возникновения окисляется кислородом воздуха и в присутствии молекул воды образуются  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы и ионы  $\text{H}^+$ :



Образующиеся в растворе  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионы по реакции (4.3), также могут окисляться кислородом воздуха с образованием сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):



Согласно данным ВЭЖХ  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионы и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионы полностью исчезают из фотолита после 130 мин УФ-облучения. Из рис. 4.8 следует, что в области полосы поглощения при 210 нм после 130 мин облучения характер изменения оптической плотности меняется и на кривой появляется плечо, по форме совпадающее с формами кривых изменения светопоглощения при 300 нм и 435 нм на участке расходования серы при ее окислении кислородом воздуха. Из этого следует, что полоса поглощения коллоидной серы, образующейся при УФ-облучении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , охватывает спектральный диапазон от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного.

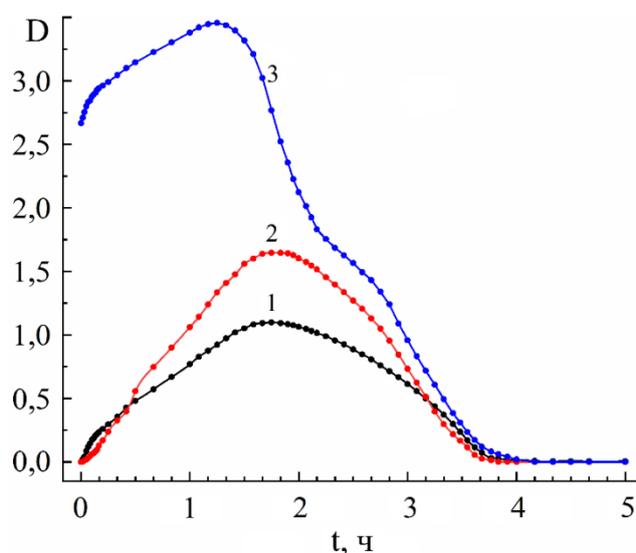


Рисунок 4.8 – Зависимость оптической плотности 0,005 М воздушно-насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  от времени облучения излучением эксимерной лампы KrCl при: 1 – 300 нм, 2 – 435 нм, 3 – 210 нм.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

Таким образом, помимо фотораспада  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, изменение оптической плотности при 210 нм из-за наложения поглощений несет информацию как об образовании продуктов фотолиза  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , так и об их расходовании.

Исчезновение в спектре поглощения серы при 210 нм, 300 нм и 435 нм происходит после 240 мин облучения. В электронном спектре для 240 мин облучения регистрируется поглощение с максимумом при 197 нм. Добавление раствора  $\text{BaCl}_2$  к фотолизированному в течение 5 ч раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  приводит к осаждению вещества, ИК-спектр которого идентичен ИК-спектру  $\text{BaSO}_4$  (рис. 4.9).

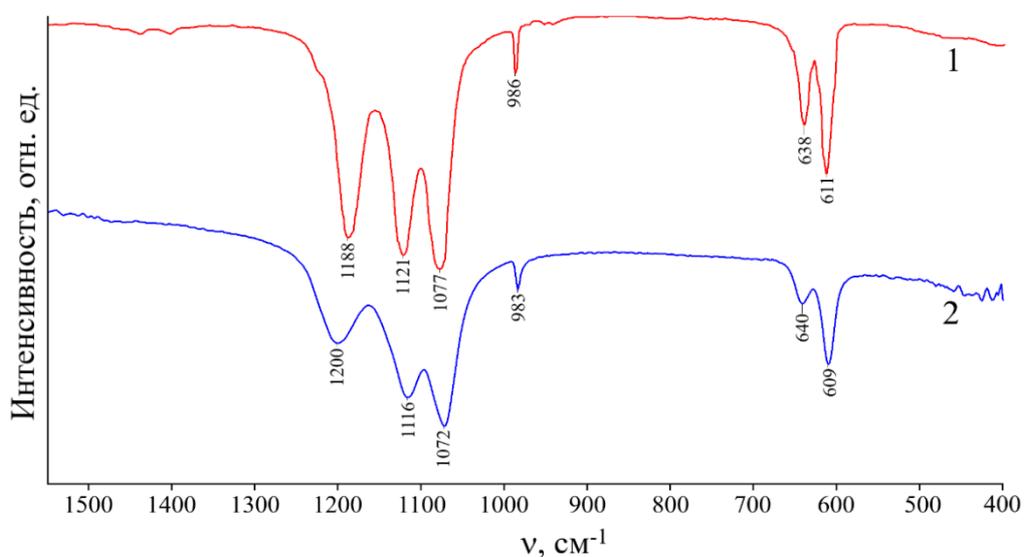


Рисунок 4.9 – ИК-спектры: 1 –  $\text{BaSO}_4$ ; 2 – осадка, полученного при добавлении к фотолизированному 0,005 М раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  раствора  $\text{BaCl}_2$ .

Это указывает, что конечными продуктами фотолиза воздушно-насыщенных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  являются  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы и пик в электронном спектре при 197 нм принадлежит именно им.

Образование  $\text{H}_2\text{S}$  при УФ-облучении водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (см. раздел 4.2), а также незначительный выход  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов (рис. 4.7), позволяют предположить, что малая концентрация полиитонат-ионов в растворе может быть связана с их фотохимической активностью, а образование  $\text{H}_2\text{S}$  происходит при их фотораспаде, а не при фотораспаде  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. Данное предположение согласуется с данными работы [232], в которой указывается, что при фотолизе  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов в растворе могут образовываться S,  $\text{H}_2\text{S}$  и низшие полиитонаты. В связи с этим дополнительно были проведены эксперименты по фотолизу воздушно-насыщенных 0,001 М водных растворов  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  и  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  (рис. 4.10 и 4.11).

В обоих случаях УФ-облучение сопровождается образованием в растворе серы,  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов  $\text{H}^+$ . Изменение значений pH в процессе фотолиза  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  и  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  отличаются несущественно, а количество серы при УФ-облучении водных растворов  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  регистрируется больше (рис. 4.12).

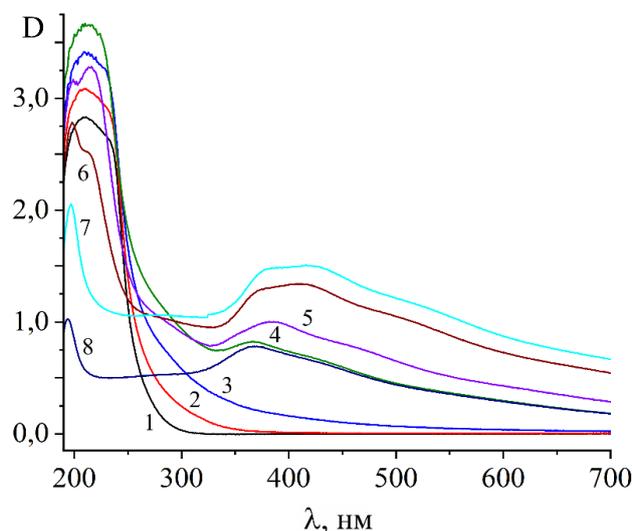


Рисунок 4.10 – Спектральные изменения при облучении 0,001 М воздушно-насыщенного водного раствора  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  излучением эксимерной лампы KrCl: 1 – 0 мин; 2 – 2 мин; 3 – 6 мин; 4 – 14 мин; 5 – 18 мин; 6 – 26 мин; 7 – 35 мин; 8 – 70 мин.  $V_{\text{облуч. р-ра}} = 250$  мл.

На основании этого предполагается, что фотолиз  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -ионов и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ -ионов с образованием серы,  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов  $\text{H}^+$  может осуществляться по реакциям:





В дополнение реакциям 7 и 8 образование серы может происходить при окислении  $\text{H}_2\text{S}$  кислородом воздуха по реакции:

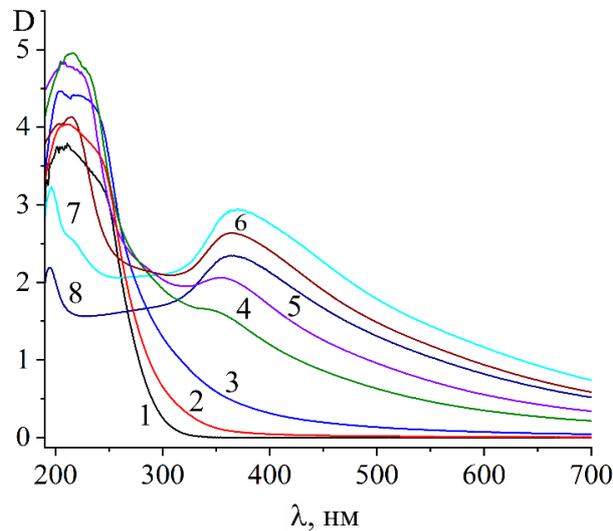


Рисунок 4.11 – Спектральные изменения при облучении 0,001 М воздушно-насыщенного водного раствора  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  излучением эксимерной лампы KrCl: 1 – 0 мин; 2 – 2 мин; 3 – 6 мин; 4 – 14 мин; 5 – 18 мин; 6 – 26 мин; 7 – 35 мин; 8 – 71 мин.  $V_{\text{обл. р-ра}} = 250$  мл.

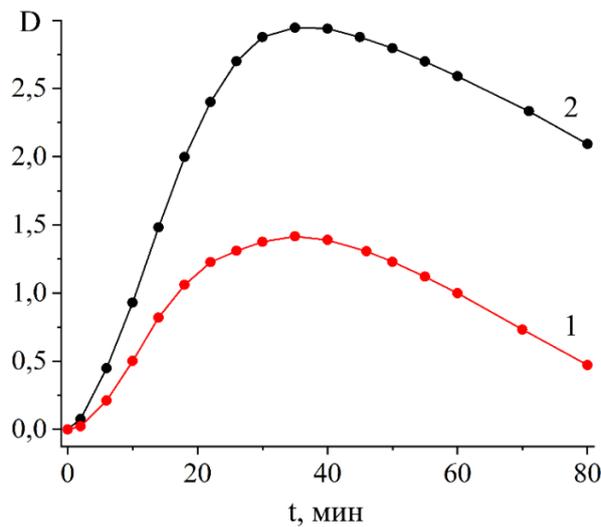


Рисунок 4.12 – Зависимость оптической плотности воздушно-насыщенных растворов при 370 нм от времени облучения излучением эксимерной лампы KrCl: 1 –  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ; 2 –  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ .  $V_{\text{обл. р-ра}} = 250$  мл.

УФ-облучение 0,005 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 5 ч сопровождается уменьшением pH от 5,7 до 2,8, что доказывает накопление ионов  $\text{H}^+$  в процессе фотолиза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что образование серы,  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов  $\text{H}^+$  при УФ-облучении водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , происходит не в результате фотораспада  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов, а в результате фотораспада полиитионатов, образующихся из первичных продуктов фотолиза  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

#### 4.2 Исследование газообразных продуктов фотолиза водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Органолептически было отмечено, что УФ-облучение растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  сопровождается выделением серосодержащего газа. Для его идентификации выделяющийся газ отгоняли в приемник, пропуская через фотолизуемый раствор воздух в течение 4 ч, и анализировали полученную газообразную смесь на газовом изотопном масс-спектрометре.

Предварительно был получен масс-спектр воздуха, принятого за фон, относительно которого анализировали пробы воздуха, барботированного через облучаемые растворы с  $\text{pH} = 7,0$ , содержащие  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $0,008 \text{ M NaReO}_4$  и  $0,096 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Анализ масс-спектра фона показал, что в нем присутствуют  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , которые являются компонентами воздуха (рис. 4.12).

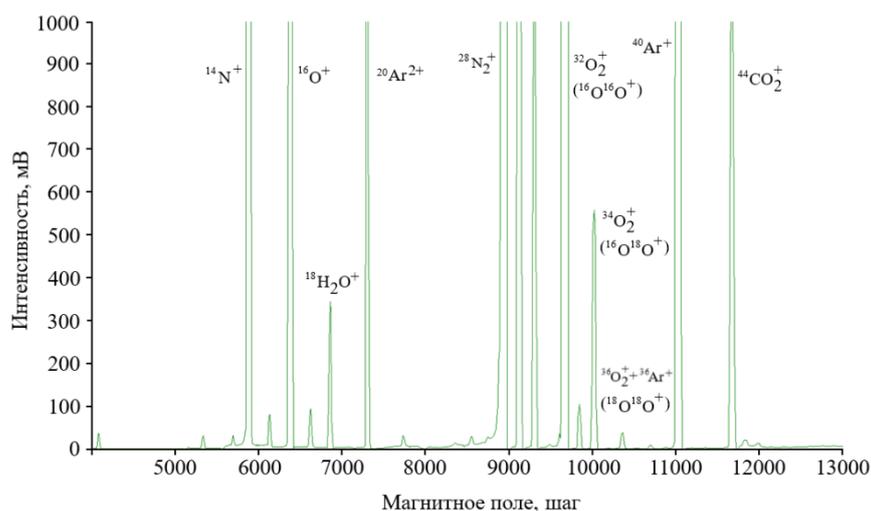


Рисунок 4.12 – Масс-спектр воздуха (фона)

В масс-спектре воздуха, барботированного через облучаемый  $0,096 \text{ M}$  раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  кроме пиков ионов, принадлежащих компонентам воздуха, в исследуемой газовой фазе значительно увеличивается интенсивность пиков ионов с массовыми числами ( $m/z$ ): 33, 34 и 36 и появляется пик с массовым числом 35 (рис. 4.13).

Данные пики относятся к ионам стабильных изотопов серы ( $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ) и иону  $\text{H}^{34}\text{S}^+$ , которые могут образоваться только при распаде  $\text{H}_2\text{S}$  в процессе его ионизации. Это свидетельствует, что серосодержащим газом, образующимся в процессе УФ-облучения водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  является  $\text{H}_2\text{S}$ . Уменьшение в масс-спектре интенсивности пика иона с массовым числом ( $m/z$ ) 44 относительно фонового спектра связано с тем, что пузырьки воздуха перед барботированием фотолита предварительно проходили через слой водного раствора  $\text{NaOH}$ , который частично поглощал  $\text{CO}_2$ .

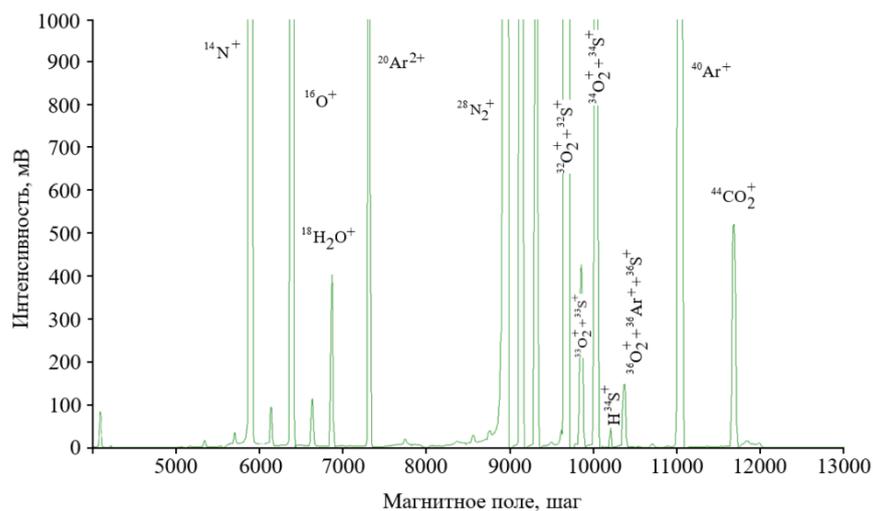


Рисунок 4.13 – Масс-спектр воздуха, барботированного через облучаемый 0,096 М водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 4 ч.  $\text{pH} = 7,0$ . Лампа  $\text{KrCl}$ .  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 250$  мл.

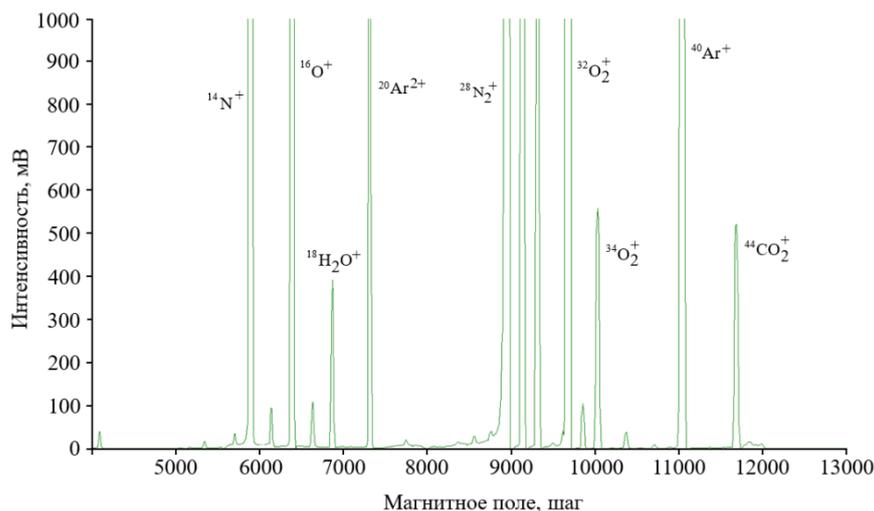
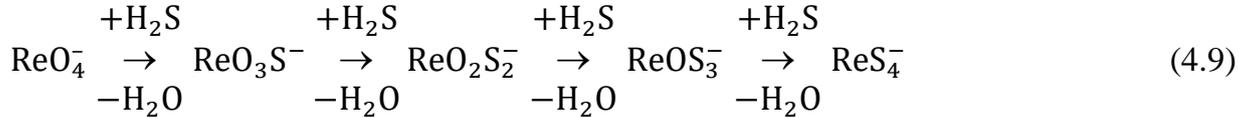


Рисунок 4.14 – Масс-спектр воздуха, барботированного через облучаемый водный раствор, содержащий 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в течение 4 ч.  $\text{pH} = 7,0$ . Лампа  $\text{KrCl}$ .  $V_{\text{обл.ч. р-ра}} = 250$  мл.

Анализ масс-спектра воздуха, барботированного через облучаемый водный раствор, содержащий 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  показал, что он качественно не отличается от масс-спектра фона (рис. 4.14).

Отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в пробе, отобранной при УФ-облучении водного раствора, содержащего 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , указывает, что в момент своего возникновения он может вступать во взаимодействие с  $\text{ReO}_4^-$ -ионам с образованием тиоперренат-ионов по схеме:



### 4.3 Наносекундный лазерный импульсный фотолиз водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Для установления первичных продуктов, образующихся при УФ-облучении водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  были проведены эксперименты по наносекундному лазерному импульсному фотолизу. Эксперименты проводили при возбуждении на длине волны 266 нм. Для минимизации эффекта двухфотонной ионизации воды эксперименты проводили в условиях малой энергии лазерного импульса. В результате обнаружено несколько интермедиатов, различающихся по спектральным и кинетическим свойствам (рис. 4.15).

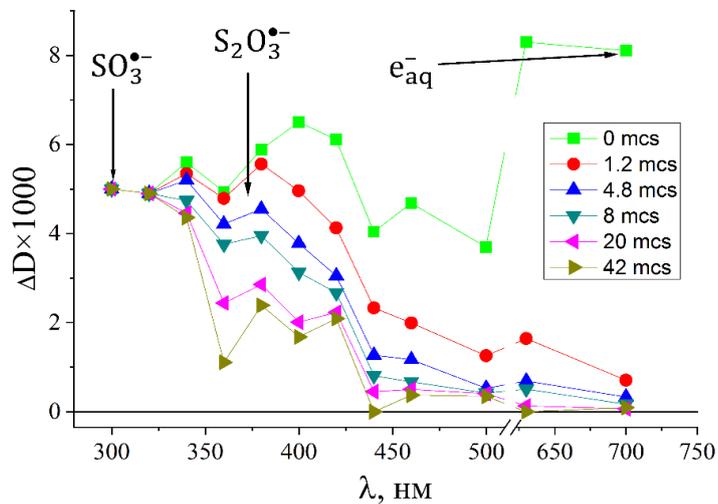


Рисунок 4.15 – Спектры промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) в 0,027 М воздушно-насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , наблюдаемые через разное время после лазерного импульса.

По характерным положениям максимумов, известным из литературы, в спектрах были определены следующие первичные продукты фотолиза – гидратированный электрон ( $e_{\text{aq}}^-$ ), ион-радикалы  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  и  $\text{S}_4\text{O}_6^{\bullet-}$ , а также ион-радикалы состава  $\text{SO}_x^{\bullet-}$ , к которым относятся  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_2^{\bullet-}$  и  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ . Характеристики обнаруженных интермедиатов,

возможные уравнения их образования и расходования при УФ-облучении  $S_2O_3^{2-}$ -ионов представлены ниже.

Гидратированный электрон поглощает в видимой области спектра с максимумом при 720 нм [279] и  $\varepsilon_{720 \text{ нм}} = 2,27 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [280]. Характерное время жизни  $e_{\text{aq}}^-$  составляет менее 1 мкс.

В насыщенных воздухом растворах  $e_{\text{aq}}^-$  способен быстро реагировать с растворенным кислородом с константой скорости  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [280], образуя супероксид-анион-радикал ( $O_2^{\bullet-}$ ) по реакции:



Анион-радикал  $O_2^{\bullet-}$  имеет полосу поглощения с максимумом при 241 нм. При 300 нм поглощение составляет менее 10 % от максимального значения [281], поэтому наличие  $O_2^{\bullet-}$  в спектре не было зафиксировано. Однако супероксид может взаимодействовать с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами:



При высоких концентрациях  $S_2O_3^{2-}$ -ионов становится возможной реакция:



Анион-радикал серы  $S^{\bullet-}$ , по-видимому, не имеет выраженного поглощения в спектре при  $\lambda < 300$  нм. В присутствии  $S_2O_3^{2-}$ -ионов можно предложить протекание следующих реакций с  $S^{\bullet-}$ :



В присутствии растворенного кислорода анион-радикал  $S^{\bullet-}$  должен образовывать анион-радикал  $SO_2^{\bullet-}$ , который может поглощать ~300 нм [226].



В присутствии кислорода  $SO_2^{\bullet-}$  способен с ним реагировать с образованием супероксида:



$SO_x^{\bullet-}$  анион-радикалы. В основном за промежуточное поглощение в области 300 нм отвечает анион-радикал  $SO_x^{\bullet-}$ . В бескислородных растворах  $SO_3^{\bullet-}$  образуется по реакции:



Используя значения поглощений при 300 и 375 нм (рис. 4.16, а) и значения молярных коэффициентов поглощения  $\epsilon_{300 \text{ нм}} = 600 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  [226] и  $\epsilon_{375 \text{ нм}} = 1720 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  [218], можно вычислить, что соотношение квантовых выходов реакций (4.1) и (4.19) составляет  $\sim 1:5$ .

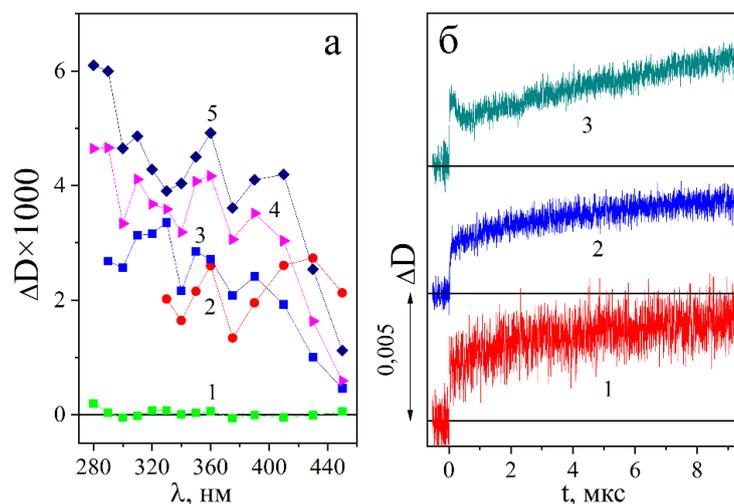


Рисунок 4.16 – а) Спектры промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) в 0,02 М бескислородном растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , наблюдаемые через разное время после лазерного импульса: 1 – до вспышки лазера; 2 – 0,05 мкс; 3 – 0,5 мкс; 4 – 4 мкс; 5 – 9 мкс; б) Начальные участки кинетических кривых до 9 мкс на разных длинах волн: 1 – 330 нм, 2 – 375 нм; 3 – 410 нм.

Из этого был сделан вывод, что реакция фотодиссоциации (4.19) является основным первичным процессом фотодеградации  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ -ионов при УФ-облучении их водных растворов лазерным излучением с длиной волны 266 нм.

Расходование  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  в анаэробных растворах может происходить по бимолекулярным реакциям:



Образующиеся в этих реакциях соединения не имеют выраженного поглощения при 300 нм. Однако мономолекулярный распад  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  по реакции 4.22 может способствовать вторичному появлению анион-радикалов  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  и образованию элементарной серы, которая поглощает в области 300 нм [282]:



Это приводит к тому, что промежуточное поглощение при 300 нм остается примерно постоянным в интервале времени 40 мкс (рис. 4.17, а).

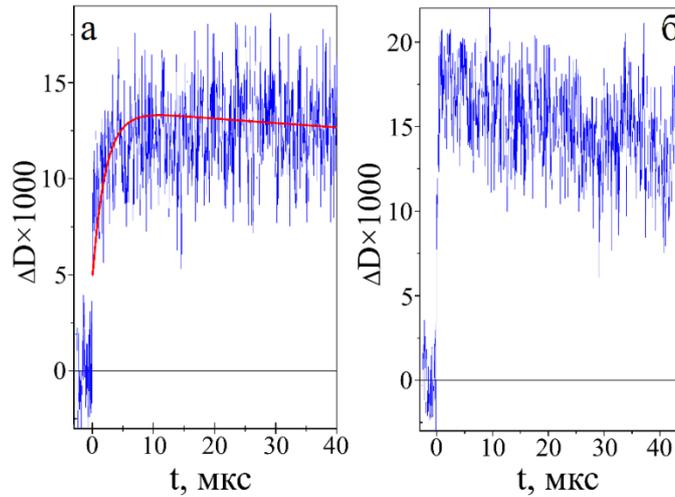


Рисунок 4.17 – Кинетические кривые при 300 нм до 40 мкс, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) 0,02 М водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : а) бескислородного. Красная кривая – результат аппроксимации с учетом реакций (4.1), (4.13), (4.15), (4.19), (4.20), (4.22), (4.36), (4.37) при  $I = 0,06$  (табл. 4.1); б) воздушно-насыщенного.

В случае насыщенных воздухом растворов полная схема фотолиза  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов очень сложна. Реакция между  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  и растворенным кислородом приводит к образованию пероксомоносульфатного ион-радикала  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ :



Его поглощение во всем УФ-диапазоне спектра меньше, чем у ион-радикала  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ , поэтому в течение 40 мкс наблюдается выраженное уменьшение промежуточного поглощения (рис. 4.17, б).

Расходование  $\text{SO}_5^{\bullet-}$  может происходить по реакциям (4.31) [283] и (4.32) [284]:



Сульфатный анион-радикал  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  имеет широкую полосу оптического поглощения с максимумом при 450 нм ( $\epsilon_{450 \text{ нм}} = 1100 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) [226]. Однако, будучи очень сильным одноэлектронным окислителем [226], этот радикал должен реагировать с  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами по реакции:



Поэтому в связи с быстрым исчезновением  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  его поглощение в области 450 нм не было зафиксировано.

Помимо реакции (4.33) возможно протекание реакций  $S_2O_3^{2-}$ -ионов с другими радикал-ионами  $SO_x^{\bullet-}$ , например, с радикал-ионами  $SO_3^{\bullet-}$  и  $SO_5^{\bullet-}$ , которые могут быть вторичными источниками анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ :



Анион-радикалы  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\cdot S_4O_6^{3-}$ . Анион-радикал  $S_2O_3^{\bullet-}$ , являющийся первичным продуктом фотоионизации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов по реакции (4.1), имеет наиболее выраженное поглощение в области 375 нм (рис. 4.15).

Спектральные изменения, соответствующие первым девяти микросекундам после лазерного импульса, показаны на рис. 4.16, а и 4.18, а для бескислородных и насыщенных воздухом растворов соответственно. Типичные кинетические кривые для этих растворов показаны на рис. 4.16, б и 4.18, б.

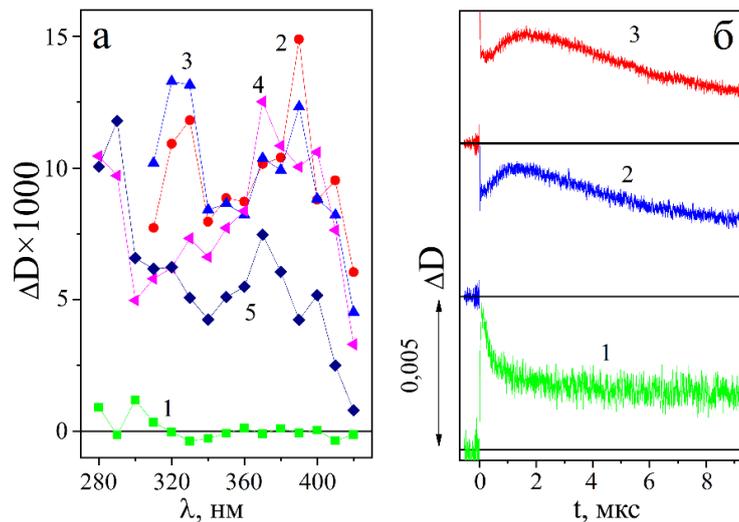


Рисунок 4.18 – а) Спектры промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) в 0,02 М воздушно-насыщенном растворе  $Na_2S_2O_3$ , наблюдаемые через разное время после лазерного импульса: 1 – до вспышки лазера; 2 – 0,05 мкс; 3 – 0,15 мкс; 4 – 1,5 мкс; 5 – 9 мкс; б – Начальные участки кинетических кривых до 9 мкс на разных длинах волн: 1 – 330 нм, 2 – 370 нм, 3 – 400 нм.

На рис. 4.19 представлены кинетические кривые при 375 нм в течение 40 мкс после действия светового импульса. Как видно из рисунка на кинетическое поведение ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  влияет наличие кислорода в водных растворах  $Na_2S_2O_3$ .

В бескислородных растворах  $Na_2S_2O_3$  (рис. 4.16, а) исходный промежуточный спектр поглощения в области от 340 до 440 нм представляет собой суперпозицию спектров  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $e_{aq}^-$  (рис. 4,16, а, кривая 2). Сразу после полного распада  $e_{aq}^-$ , который

виден на рис. 4.16, б как начальная часть кинетической кривой при 410 нм, спектр в этой области содержит только поглощение ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  (рис. 4.16, а, кривая 3).

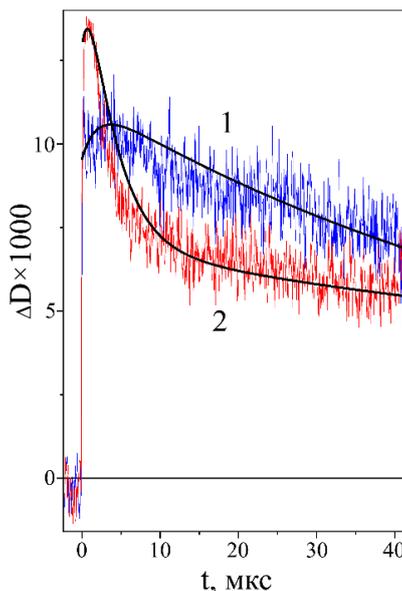


Рисунок 4.19 – Кинетические кривые при 375 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) 0,02 М водного раствора  $Na_2S_2O_3$ : 1) бескислородного; 2 – воздушно-насыщенного. Черные кривые – результаты аппроксимации: кривой 1 с учетом реакций (4.1), (4.22), (4.36), (4.37) при  $I = 0,06$  (табл. 4.1); кривой 2 с учетом реакций (4.1), (4.22), (4.35), (4.36), (4.37), (4.42), (4.39), (4.40), (4.41) при  $I = 0,06$  (табл. 4.1).

Обратимая реакция (4.36) между ион-радикалом  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $S_2O_3^{2-}$  приводит к образованию ион-радикала  $\bullet S_4O_6^{3-}$ , поглощение которого в диапазоне от 340 до 440 нм выше, чем у  $S_2O_3^{\bullet-}$  (рис. 4.16).



Согласно данным работы [222] спектр  $\bullet S_4O_6^{3-}$  имеет максимум в области 420 нм, что совпадает с полученными экспериментальными данными (рис. 4.16, а, кривая 5). Дальнейший распад ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  (рис. 4.19) происходит по реакциям (4.22 и 4.36, 4.37).



В присутствии растворенного кислорода кинетические кривые, соответствующие образованию и распаду  $S_2O_3^{\bullet-}$ , резко меняются (рис. 4.18, б). Быстрое увеличение поглощения в течение  $\sim 1$  мкс сменяется его спадом, начиная с  $\sim 2$  мкс (рис. 4.18, б, кривые 2 и 3, а также рис. 4.20). Увеличение поглощения можно объяснить дополнительным образованием  $S_2O_3^{\bullet-}$  по реакции (4.35). При этом влияние реакции (4.34) можно исключить, поскольку в бескислородных растворах не наблюдается

образования дополнительного количества  $S_2O_3^{\bullet-}$ . Константа скорости реакции (4.35) должна быть намного выше, чем константа скорости реакции (4.34). Это согласуется с данными работ [226, 285], в которых указывается, что ион-радикал  $SO_5^{\bullet-}$  является более сильным окислителем, чем анион-радикал  $SO_3^{\bullet-}$ .

На рис. 4.20 представлены кинетические кривые, полученные при 375 нм в воздушно-насыщенных и бескислородных растворах  $Na_2S_2O_3$  во временном интервале  $< 9$  мкс после лазерного импульса. На рис. 4.20 также приведены основные реакции, отвечающие за ход кинетических кривых.

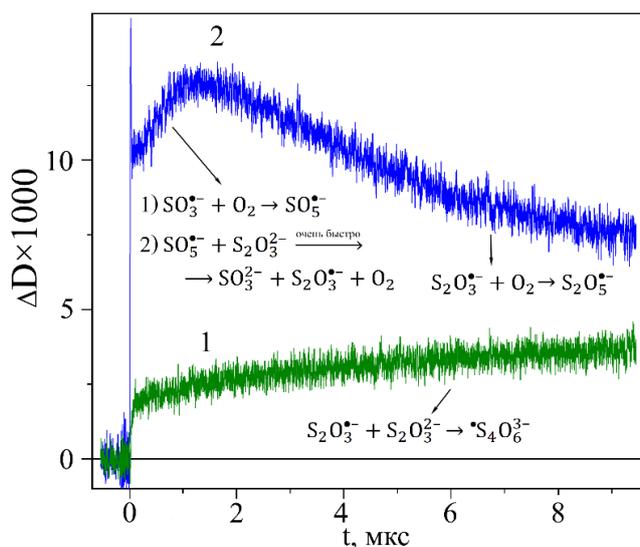


Рисунок 4.20 – Кинетические кривые при 375 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) с одинаковой энергией возбуждающего импульса (3,5 мДж/импульс) и концентрацией водного раствора  $Na_2S_2O_3$  (0,02 М): 1) бескислородного; 2) воздушно-насыщенного.

Из их сопоставления следует, что в отсутствие кислорода наблюдается медленное нарастание поглощения, которое может объясняться протеканием реакции (4.36), а в присутствии кислорода после быстрого увеличения поглощения при 375 нм наблюдается его довольно быстрое уменьшение. Такое быстрое уменьшение поглощения ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  в воздушно-насыщенных растворах может быть связано с его взаимодействием с растворенным  $O_2$  по реакции:



Быстрое затухание промежуточного поглощения во временном интервале  $2 \text{ мкс} < \tau < 10 \text{ мкс}$ , может быть объяснено тем, что молярный коэффициент поглощения ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$  при 375 нм намного меньше, чем у  $S_2O_3^{\bullet-}$ .

Далее образующийся по реакции (4.38) ион-радикал  $S_2O_5^{\bullet-}$  распадается в радикально-радикальных реакциях:



Уменьшение поглощения при 375 нм также можно объяснить дополнительно возможными реакциями ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$  и, вероятно, ион-радикала  $\bullet S_4O_6^{3-}$  с супероксидом  $O_2^{\bullet-}$ :



На рис. 4.21 представлены кинетические кривые, полученные при 330 нм в воздушно-насыщенных и бескислородных растворах  $Na_2S_2O_3$  в течение 9 мкс после лазерного импульса. На рис. 4.21 также приведены основные реакции, отвечающие за ход кинетических кривых.

Предполагается, что в бескислородных растворах увеличение промежуточного поглощения при 330 нм в течение нескольких микросекунд происходит из-за образования анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$  по реакции (4.15).

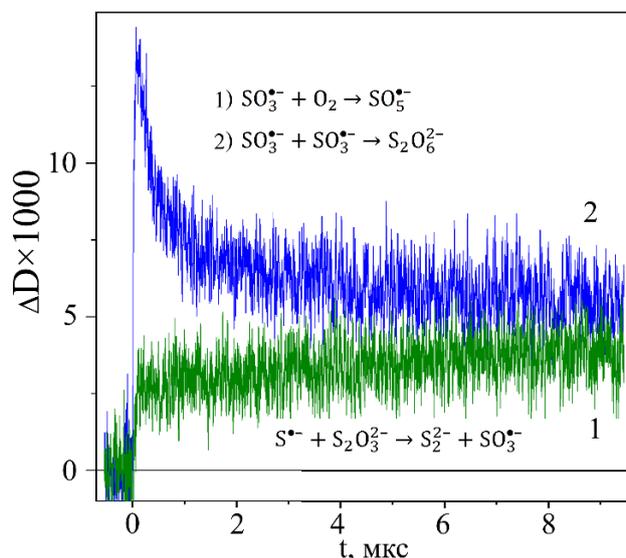


Рисунок 4.21 – Кинетические кривые при 330 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) с одинаковыми энергией возбуждающего импульса (3,5 мДж/импульс) и концентрацией водного раствора  $Na_2S_2O_3$  (0,02 М): 1) бескислородного; 2) воздушно-насыщенного.

В воздушно-насыщенных растворах образование ион-радикала  $SO_5^{\bullet-}$  по реакции (4.23) и взаимодействие  $SO_3^{\bullet-}$  с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами по реакции (4.35) ответственны за быстрое уменьшение поглощения при 330 нм. Кроме этого, уменьшение поглощения может происходить из-за образования  $S_2O_6^{2-}$  по реакции (4.20). Вклад реакций (4.31 и 4.32) с анион-радикалом  $SO_5^{\bullet-}$  в поглощение при 330 нм маловероятен из-за его быстрого распада по реакции (4.35).

#### 4.4. Количественное описание реакций, происходящих при лазерном импульсном фотолизе $S_2O_3^{2-}$ -ионов

*Определение квантового выхода разложения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.* Для оценки кажущегося начального квантового выхода исчезновения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов использовали выражение:

$$\varphi = \frac{(dD/dt)_{215}}{\varepsilon_{215} l c} \quad (4.4.1)$$

где  $(dD/dt)_{215}$  – изменение оптической плотности при 215 нм,  $\varepsilon_{215}$  – молярный коэффициент поглощения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов при 215 нм,  $l$  – толщина слоя раствора,  $c$  – концентрация квантов, нормированных на поглощение света при длине волны облучения, (моль квантов в секунду).

Значения  $\varphi$  позволяют сравнивать скорость фотораспада  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в различных условиях. В результате определено, что значение  $\varphi$  исчезновения  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в воздушно-насыщенных растворах составило  $1,1 \pm 0,1$ , а в бескислородных растворах  $\varphi$  уменьшается на порядок и составляет  $0,11 \pm 0,01$ .

*Определение порядка реакции образования гидратированного электрона.* В условиях лазерного импульсного фотолиза реакция фотоионизации (4.1) может быть, как однофотонной, так и двухфотонной. На рис. 4.22 показаны кинетические кривые распада  $e_{aq}^-$  при 700 нм в бескислородных растворах при различных энергиях лазерного импульса.

На вставке к этому рисунку показана зависимость начального поглощения  $e_{aq}^-$  от энергии лазерного импульса в логарифмическом масштабе. Эта зависимость линейна, а тангенс угла наклона составляет  $2,06 \pm 0,21$ , из чего можно сделать вывод, что образование  $e_{aq}^-$  является двухквантовым процессом и  $e_{aq}^-$  образуются в процессах второго порядка.

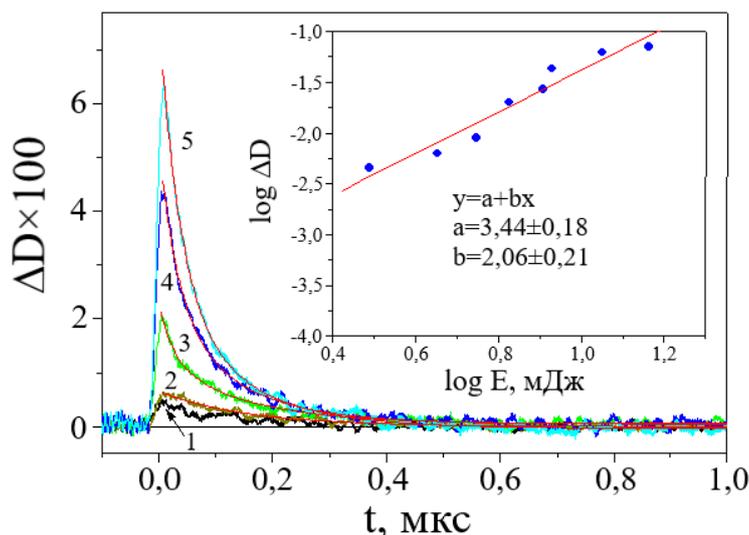


Рисунок 4.22 – Кинетические кривые при 700 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) 0,02 М бескислородных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с различной энергией лазерного импульса (E, мДж): 1 – 3,1; 2 – 4,5; 3 – 6,7; 4 – 8,5; 5 - 11,2. Вставка - зависимость начального поглощения от энергии лазера (логарифмический масштаб).

*Определение порядка реакции фоторазложения  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.* Зависимости начального поглощения при 375 и 300 нм от энергии лазерного импульса в логарифмическом масштабе в воздушно-насыщенных растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , представлены на рис. 4.23.

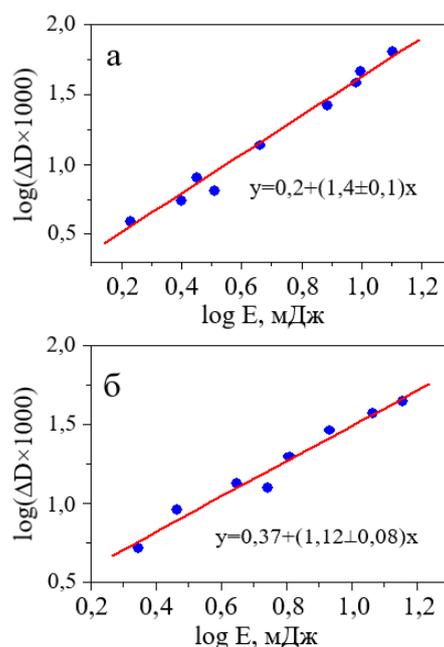


Рисунок 4.23 – Зависимости от энергии лазерного импульса начального поглощения интермедиатов, образующихся при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) воздушно-насыщенных 0,027 М водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (логарифмическая шкала): а – аппроксимация при 375 нм; б – аппроксимация при 300 нм.

Из рисунка следует, что образование анион-радикалов  $SO_x^{\bullet-}$ , поглощающих при 300 нм, происходит в одноквантовом процессе, а образование анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ , поглощающих при 375 нм, может происходить как в одноквантовом, так и в двухквантовом процессах, так как величина порядка реакции составила  $1,4 \pm 0,1$  и находится в диапазоне от 1 до 2. Однако если количественно проанализировать зависимости начального поглощения от энергии лазерного импульса (в логарифмическом масштабе), мы увидим, что тангенс угла наклона в воздушно-насыщенных растворах составляет  $2,06 \pm 0,21$  для  $e_{aq}^-$  и  $1,4 \pm 0,1$  для  $S_2O_3^{\bullet-}$ . Это указывает, что фотоионизация  $S_2O_3^{2-}$ -ионов по реакции 4.1 в воздушно-насыщенных растворах должна сопровождаться дополнительным одноквантовым каналом образования ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$ .

*Определение констант скорости реакций.* Константы скорости реакций, найденных в данной работе, а также их сравнение с литературными данными представлены в табл. 4.1.

*Определение константы скорости реакции между  $e_{aq}^-$  и  $S_2O_3^{2-}$ -ионами.* Методика определения константы скорости была следующей. Для определенной концентрации  $Na_2S_2O_3$  регистрировали кинетические кривые распада  $e_{aq}^-$  при различных энергиях возбуждающего лазерного импульса. Например, как это показано на рис. 4.22. Далее начальные участки кинетических кривых (около 30 %) были аппроксимированы моноэкспоненциальными функциями. Зависимости наблюдаемых констант скорости  $k_{obs}$  от энергии лазерного импульса ( $E_{laser}$ ) для различных концентраций  $Na_2S_2O_3$  представлены на рис. 4.24.

Найденные зависимости были линейными и описывались уравнением:

$$k_{obs} = k_{bim}E_{laser} + k_{mono} \quad (4.4.2)$$

где  $k_{bim}$  – константа скорости распада  $e_{aq}^-$  распада в реакциях второго порядка, а  $k_{mono}$  – общая константа скорости распада  $e_{aq}^-$  в реакциях первого и псевдопервого порядка.

Затем значения  $k_{mono}$  были скорректированы с учетом ионной силы, чтобы получить значение константы скорости в бесконечно разбавленных растворах ( $k_{mono}^0$ ), используя формулу (4.4.3) [225]:

Таблица 4.1 – Константы скоростей реакций<sup>a</sup>, вычисленные из экспериментальных данных и известные из литературы. Значения молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ). I - ионная сила.

| №                                  | Реакции  | Константы реакций, полученные в данной работе  | Константы реакций, известные в литературе   |
|------------------------------------|--|--|---|
| 4.12                               | $e_{\text{aq}}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^{\bullet-} + \text{SO}_3^{2-}$                                 | $(2,5 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$<br>(I = 0,006)<br>$(1,6 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$<br>(I = 0) | $7,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [222]<br>(pH 9,7)<br>$1,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [224]<br>$1,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [225] |
| 4.37 <sup>c</sup>                  | ${}^6\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$                    | $6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | $8,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [222]<br>$3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [218]  |
| 4.36 <sup>c</sup>                  | ${}^6\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \bullet\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$                   | $6,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$2,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | $8,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [221]   |
| -4.36                              | $\bullet\text{S}_4\text{O}_6^{3-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$                       | $4,0 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$   | $2,5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ [222]  |
| 4.22                               | $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \frac{1}{8}\text{S}_8 + \text{SO}_3^{\bullet-}$                                     | $1,2 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$   | $2,0 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ [223]  |
| 4.23                               | $\text{SO}_3^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^{\bullet-}$   | $3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  | $2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [286]   |
| 4.20                               | $\text{SO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  | $2,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$1,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | $2,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [287]   |
| 4.35                               | $\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$ | $2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$8,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | –   |
| 4.13                               | ${}^6\text{S}^{\bullet-} + \text{S}^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$  | $1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$6,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | $1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [288]   |
| 4.15                               | $\text{S}^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2-} + \text{SO}_3^{\bullet-}$                           | $2,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$9,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | –   |
| 4.42                               | $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2$                     | $4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | –   |
| 4.38                               | $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$                                       | $2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  | –   |
| -4.38                              | $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$                                       | $8 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$   | –   |
| 4.39                               | $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{O}_2$           | $3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | –   |
| 4.40                               | ${}^6\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{O}_2$      | $< 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$< 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                        | –   |
| 4.41                               | $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{O}_2$                    | $1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0,06)<br>$6,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (I = 0)                            | –   |
| Соединение                         |  | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$  | $\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$   |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  |  | 375  | 1720 [218]  |
| $\bullet\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$ |  | 375  | 3200  |
| $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$  |  | 375  | 600   |
| $\text{SO}_3^{\bullet-}$           |  | 300  | 600 [226]   |
| сера                               |  | 300  | 500   |
| $\text{S}_2^{2-}$                  |  | 300  | 500 [288]   |

<sup>a</sup> Относительная погрешность ~ 20 %.

<sup>b</sup> Скорость реакции определяется как  $\frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}]}{dt} = -2k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}]^2$ .

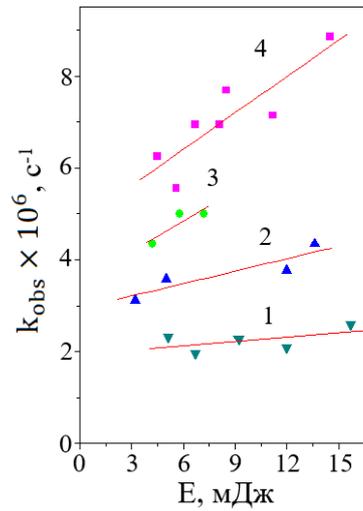


Рисунок 4.24 – Зависимости начальных эффективных констант скорости первого порядка от энергии лазерного импульса (возбуждение на 266 нм, регистрация на 700 нм) для бескислородных водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией: 1 – 0,005 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,0134 М; 4 – 0,02 М.

$$\ln(k_{\text{mono}}/k_{\text{mono}}^0) = 8,38 \times 10^6 z_A z_B f(I) / (\varepsilon T)^{3/2} \quad (4.4.3)$$

где  $f(I) = (I^{1/2} | 1 + I^{1/2})$ ,  $I$  – ионная сила,  $\varepsilon$  – электрическая проницаемость,  $T$  – температура,  $z_A, z_B$  – заряды реагирующих ионов.

Найденное значение тангенса угла наклона из графической зависимости, полученной по формуле (4.4.4), является константой скорости реакции (4.12) при нулевой ионной силе (рис. 4.25):

$$k_{\text{mono}}^0 = k_{4.12} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \tilde{k} \quad (4.4.4)$$

где  $\tilde{k}$  – константа скорости всех реакций первого порядка распада  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ , независимая от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

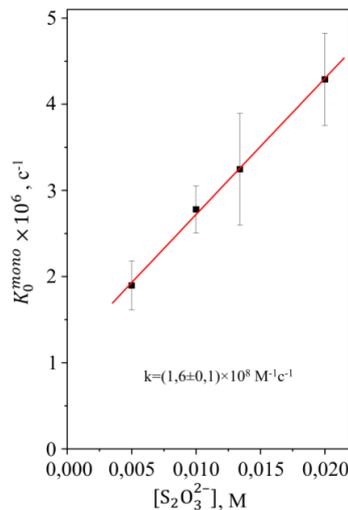


Рисунок 4.25 – Зависимость константы скорости реакции между  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами, от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Значение константы скорости реакции (4.12) составило  $(1,6 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , что удовлетворительно согласуется с имеющимися в литературе значениями, приведенными в работах [222, 224, 225] (табл. 4.1).

Определение констант скорости реакций с ион-радикалами  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  в отсутствие кислорода. В бескислородных растворах реакции (4.22), (4.36) и (4.37) являются основными процессами, описывающими распад анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ , контролируемый при 375 нм.

Экспериментальные кинетические кривые аппроксимировались численными решениями соответствующей системы дифференциальных уравнений. Молярные коэффициенты поглощения для  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  при 375 нм равны  $1720 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [11] и  $3400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  соответственно. Пример обработки экспериментальных кривых, из которых были вычислены  $k_{4.22}$  и  $k_{4.37}$ , показан на рис. 4.19. Значения констант подбирались так, чтобы соответствовать кинетическим кривым как в области поглощения  $S_2O_3^{\bullet-}$ , так и  $SO_3^{\bullet-}$ .

Из табл. 4.1 следует, что все определенные в данной работе константы скорости реакций (4.22, 4.36 и 4.37) достаточно или даже намного ниже, чем приведенные в литературе.

Определение констант скоростей реакций образования и распада анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$  в отсутствие растворенного кислорода. В отсутствие растворенного кислорода промежуточное поглощение при 300 нм (рис. 4.17, а) включает поглощения ион-радикала  $SO_3^{\bullet-}$ , элементарной серы и аниона  $S_2^{2-}$ . Значения молярных коэффициентов поглощения при 300 нм соответствовали  $600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  для  $SO_3^{\bullet-}$  [226],  $500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  для  $S_2^{2-}$  [288] и  $500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  для элементарной серы. Кинетические кривые построены с использованием реакций 4.1, 4.13, 4.15, 4.22, 4.19, 4.20, 4.36, 4.37. Пример экспериментальной кривой показан на рис. 4.17, а. Значения найденных констант скорости представлены в табл. 4.1.

Найденные значения констант скорости реакций (4.13) и (4.20) близки к значениям, которые представлены в литературе [287, 288]. Для реакции взаимодействия анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$  константа скорости реакции измерялась неоднократно [226], и разброс данных довольно велик. Полученное значение в данной работе (в пересчете на нулевую ионную силу) на ~20 % меньше, чем значение, указанное в последней работе [287].

Значение константы скорости реакции (4.13) было измерено только один раз в работе [288], и значение, указанное там, близко к найденному нами (табл. 4.1).

Определение констант скоростей реакций с ион-радикалами  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $\bullet S_4O_6^{3-}$  и  $S_2O_5^{\bullet-}$  в присутствии кислорода. Чтобы моделировать кинетику поведения промежуточного поглощения при 375 нм в присутствии растворенного кислорода (рис. 4.19, кривая 2), были учтены следующие реакции:

1) Реакции (4.22), (4.36) и (4.37) ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$ .

2) Реакция образования ион-радикала  $SO_5^{\bullet-}$  (4.23) и его реакция с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами (4.35), которые ответственны за быстрое увеличение поглощения  $S_2O_3^{\bullet-}$  (рис. 4.18, б, кривые 2, 3 и рис. 4.20, кривая 2). Кроме этого, учитывали взаимодействия анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$  между собой по реакции (4.20).

3) Чтобы объяснить быстрое уменьшение поглощения при 375 нм, которое следует после его быстрого начального увеличения (рис. 4.20), было предположено, что ион-радикал  $S_2O_3^{\bullet-}$  взаимодействует с растворенным кислородом с образованием ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$  по реакции (4.38). Молярный коэффициент поглощения  $S_2O_5^{\bullet-}$  при 375 нм намного меньше, чем у  $S_2O_3^{\bullet-}$ , что объясняет быстрое затухание промежуточного поглощения во временном интервале  $2 \text{ мкс} < \tau < 10 \text{ мкс}$ . Далее  $S_2O_5^{\bullet-}$  распадается в радикал-радикальных реакциях (4.39) и (4.40).

4) Для лучшего качества подгонки также были учтены реакции (4.41) и (4.42) ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $S_2O_5^{\bullet-}$  с  $O_2^{\bullet-}$ .

Найденные константы скорости для реакций (4.35), (4.38), (4.39), (4.40), (4.41) (4.42), приведены в табл. 4.1.

#### **4.5 Квантово-химические расчеты анион-радикалов, образующихся при фотолизе $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах**

В ранних работах по фотолизу  $S_2O_3^{2-}$ -ионов содержится крайне мало информации о свойствах (оптических, геометрических, электронных) ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$ , а существование ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$  впервые было предложено в работе [276] для того, чтобы объяснить быстрый спад промежуточного поглощения на 375 нм при фотолизе  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в воздушно-насыщенных растворах. Поэтому для подтверждения существования ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$  и восполнения пробелов в информации о свойствах

анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  были выполнены квантово-химические расчеты их геометрического и электронного строения, а также рассчитаны их электронные спектры поглощения.

*4.5.1 Геометрическое и электронное строение, электронные спектры поглощения соединений:  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{\bullet-}$  и  $SO_4^{\bullet-}$ .*

Для оценки корректности выбора квантово-химических методов (КМ), используемых для вычисления параметров анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$  и  $S_2O_5^{\bullet-}$ , предварительно были проведены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения хорошо изученных и описанных в литературе ионов –  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  и ион-радикалов –  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_4^{\bullet-}$  [289, 290].

Структуры серосодержащих анионов и анион-радикалов, используемых для квантово-химических расчетов, представлены на рис. 4.26. Экспериментальные спектры поглощения серосодержащих ионов  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  и ион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_4^{\bullet-}$  сравнивались с результатами квантово-химических расчетов, выполненных для целого ряда методов, основанных на теории функционала плотности (DFT) и многоконфигурационном взаимодействии (CASSCF).

Предварительные расчеты выполнялись в программном пакете ORCA 4.2.1. Было рассмотрено несколько чистых и гибридных функционалов (BP86, WB97X-D3, B3LYP, CAM-B3LYP, B2PLYP, M06) совместно с базисом def2-TZVP. Дополнительно были получены результаты для спектров поглощения на основе CASSCF и CIS подходов.

Структура аниона  $S_2O_3^{2-}$ , полученного различными КМ, представляет собой правильную пирамиду, в вершинах которой находятся атом серы  $S_1$  и три атома кислорода  $O_i$  (рис. 4,26, 1). Структура аниона  $S_4O_6^{2-}$  представляет собой сочетание двух пирамид, характерных для аниона  $S_2O_3^{2-}$ , которые связаны ковалентной связью между атомами серы  $S1-S6$  (рис. 4,26, 2).

Экспериментальные и рассчитанные электронные спектры поглощения анионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$  представлены на рис. 4.27. Сравнение экспериментальных спектров поглощения аниона  $S_4O_6^{2-}$  с рассчитанными длинами волн электронных переходов показывает хорошее совпадение ( $\sim 20$  нм) для многих КМ.

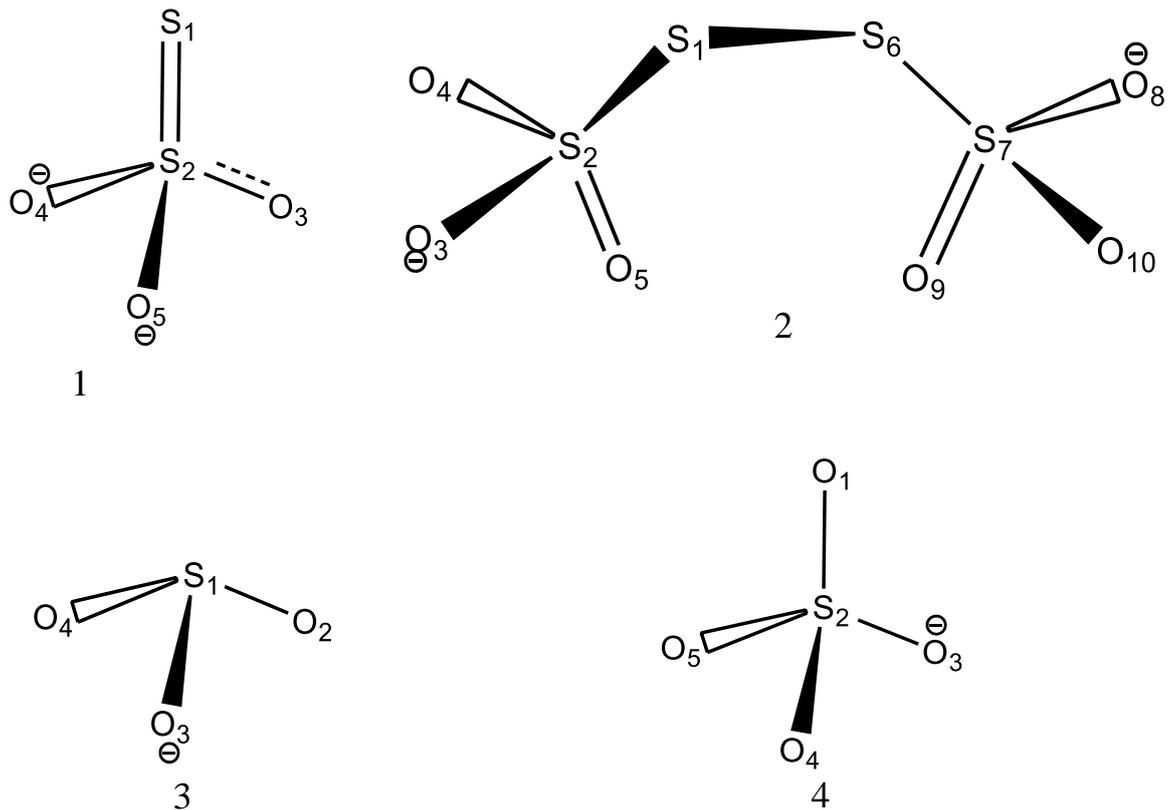


Рисунок 4.26 – Структуры серосодержащих анионов и анион-радикалов, используемых для квантово-химического расчета: 1 –  $S_2O_3^{2-}$ ; 2 –  $S_4O_6^{2-}$ ; 3 –  $SO_3^-$ ; 4 –  $SO_4^-$ .

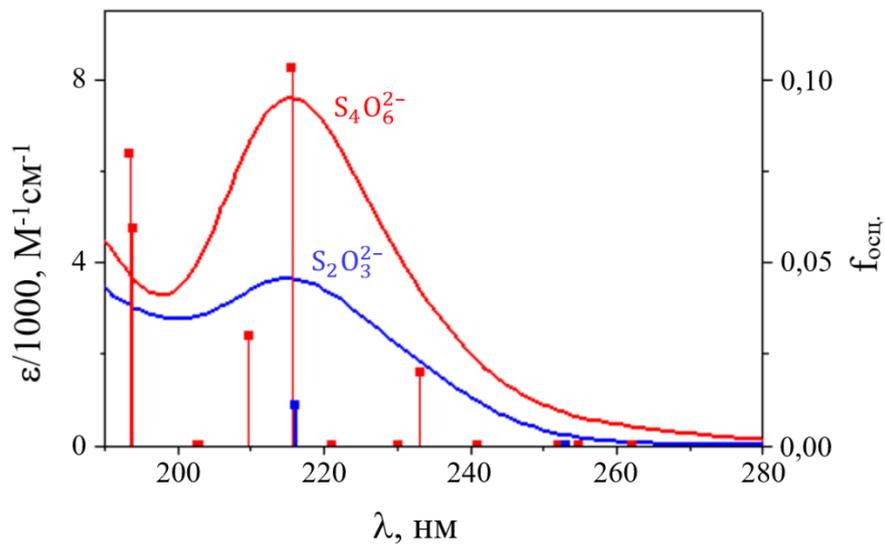


Рисунок 4.27 – Электронные спектры поглощения анионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$  в воде. Экспериментальные (сплошная линия) и рассчитанные (квадратные точки с вертикальными чертами) с использованием программного пакета ORCA, TDDFT/def2-TZVP(/C)/CPCM(water) с функционалом WB97X-D3.

Однако ни в одном из рассмотренных методов не удалось точно воспроизвести отношения сил осцилляторов для анионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$ . Все методы, за исключением

TD-DFT подхода с функционалом WB97X-D3, показали 100-кратное занижение силы осциллятора для иона  $S_2O_3^{2-}$  относительно иона  $S_4O_6^{2-}$ . При этом в эксперименте наблюдается лишь двукратная разница в коэффициентах экстинкции.

Структуры анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$  и  $SO_4^{\bullet-}$ , полученные из расчетов КМ, аналогичны правильным пирамидам (рис. 4.26, 3 и 4). Рассчитанные электронные спектры поглощения  $SO_3^{\bullet-}$  как в подходах TD-DFT, так и SA-CASSCF показали хорошее согласие с экспериментальными спектрами. Однако при моделировании спектра ион-радикала  $SO_4^{\bullet-}$  рассчитанные линии переходов оказались гипсохромно сдвинуты на 150 нм относительно экспериментально наблюдаемых максимумов, что указывает на плохое соответствие между расчетными и экспериментальными результатами.

Поэтому на следующем этапе расчеты выполнялись в программном пакете Gaussian 16. Здесь также был рассмотрен ряд указанных выше функционалов. Однако для функционала B2PLYP в Gaussian 16 не реализован подход TD-DFT, позволяющий рассчитывать энергии вертикальных переходов и их силы осцилляторов. Вместо него был использован функционал B3PW91, который является модификацией функционала B3LYP. Дополнительно были рассчитаны энергии вертикальных переходов на основе подходов CASSCF и CIS. Во всех расчетах в Gaussian 16 использовался стандартный базис 6-311G++(d,p).

По-видимому, вследствие учета диффузных функций (++) на всех атомах, удалось улучшить воспроизведение сил осцилляторов для иона  $S_2O_3^{2-}$ . При этом в рамках теории функционала плотности для функционалов WB97X-D3 и CAM-B3LYP удалось (с точностью  $\pm 20$  нм) воспроизвести положения максимумов спектров поглощения всех выбранных для оценки КМ соединений. Моделирование спектров в ORCA также показало, что расчеты WB97X-D3/def2-TZVP оказались наилучшими для соединений  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  и  $SO_3^{\bullet-}$ . Как правило, КМ расчеты электронных спектров, выбранных для оценки соединений, выполненные в Gaussian 16, давали лучшее приближение к эксперименту, чем расчеты, выполненные в ORCA. Геометрические и электронные структуры анионов и анион-радикалов с результатами расчетов представлены на рисунках 4.28 и 4.29, а их электронные спектры показаны на рис. 4.30.

Таким образом, было определено, что для расчета электронных спектров серосодержащих ионов и ион-радикалов наилучшим является функционал WB97X-D3 в комбинации с базисом 6-311G++(d,p), включающим в себя диффузные функции.

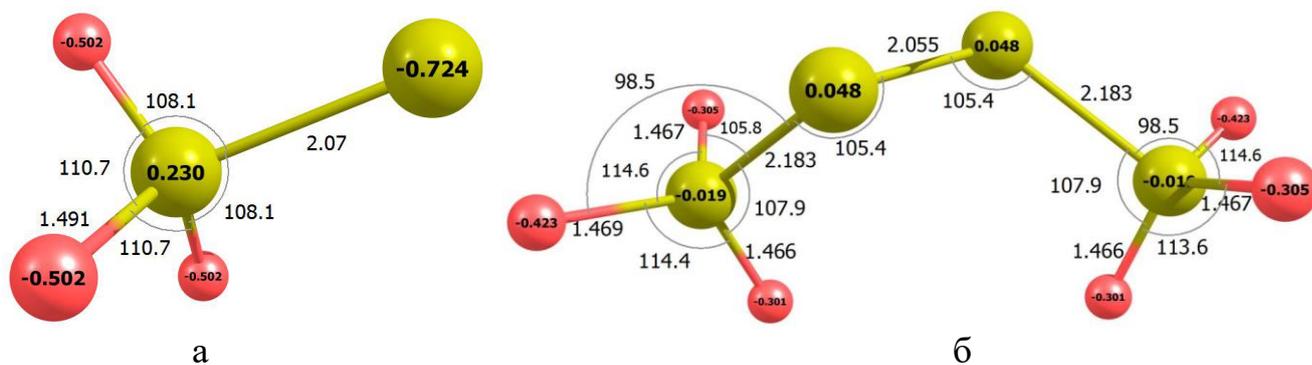


Рисунок 4.28 – Геометрическое и электронное строение анионов: а -  $S_2O_3^{2-}$ ; б - и  $S_4O_6^{2-}$ . На атомах отмечены электронные заряды. WB97X-D3/6-311G++(d,p)/PCM (Water).

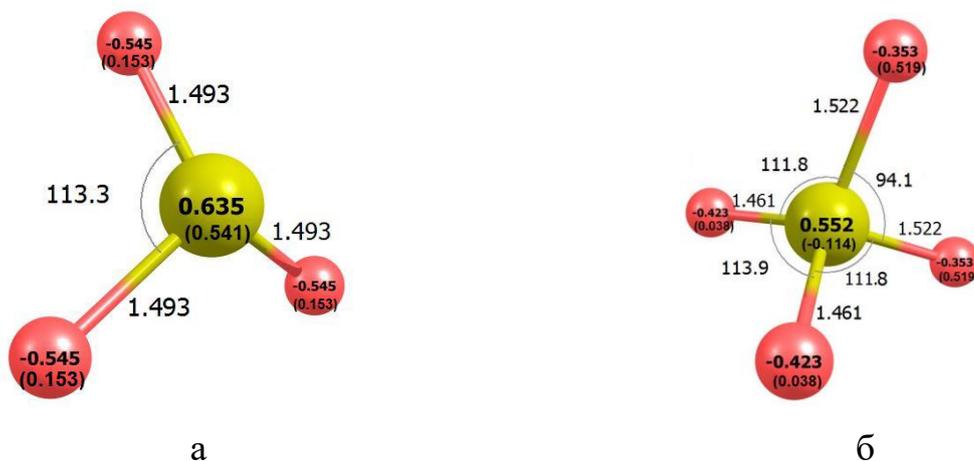


Рисунок 4.29 – Геометрическое и электронное строение анион-радикалов: а –  $SO_3^{\bullet-}$ ; б –  $SO_4^{\bullet-}$ . На атомах отмечены электронные заряды и спиновые плотности (в скобках). WB97X-D3/6-311G++(d,p)/PCM(water).

В качестве дополнительной проверки пригодности функционала WB97X-D3 были выполнены расчеты других серосодержащих ионов и ион-радикалов, для которых известны из литературы положения основных максимумов и молярные коэффициенты поглощения [218, 226, 283, 291-293]. Экспериментальные данные спектров поглощения, серосодержащих ионов и ион-радикалов, выбранных для проверки, также, как и результаты расчетов длин волн и сил осцилляторов первых четырех главных линий, представлены в таблице 4.2.

Для большинства анионов и анион-радикалов, представленных в табл. 4.2, положения расчетных линий поглощения с максимальными силами осцилляторов удовлетворительно согласуются с экспериментальными максимумами полос поглощения. Анализируя результаты, можно увидеть, что согласие довольно хорошее для анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$ . Умеренное согласие было получено для  $S_2O_5^{2-}$  и  $S_2O_8^{2-}$ . Только для аниона  $SO_3^{2-}$  положение расчетного максимума поглощения имеет

гипсохромное смещение на  $\sim 60$  нм по сравнению с экспериментальными значениями, полученными в [291]. Причины этого такого смещения пока не ясны.

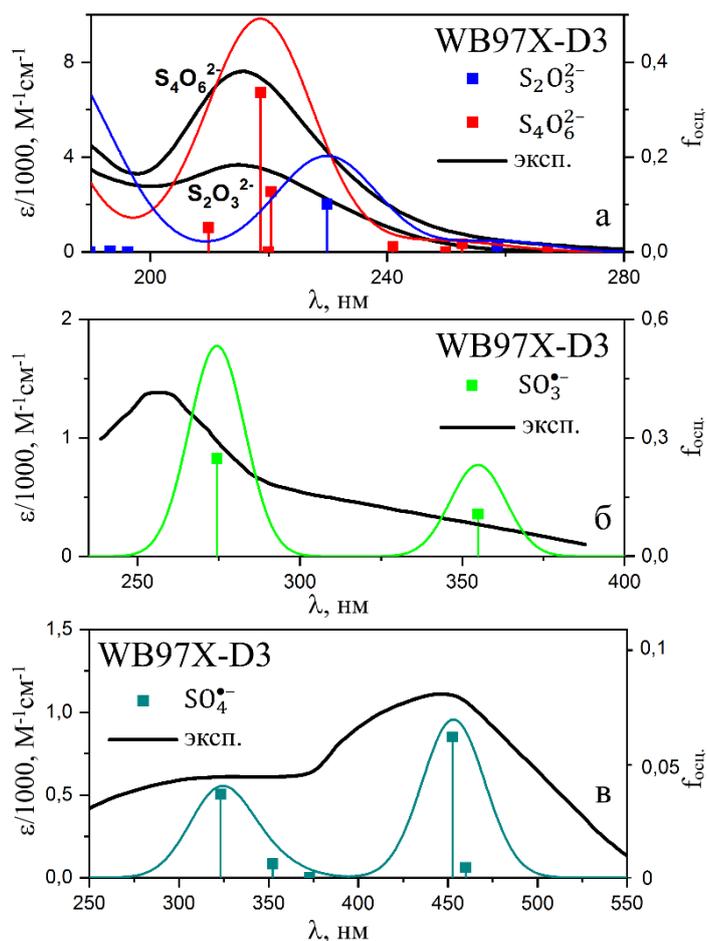


Рисунок 4.30 – Экспериментальные (сплошная линия) и рассчитанные (квадратные точки с вертикальными чертами) электронные спектры: а – анионов  $S_2O_3^{2-}$  и  $S_4O_6^{2-}$ ; б – ион-радикала  $SO_3^{\bullet-}$ ; в – ион-радикала  $SO_4^{\bullet-}$ . Программный пакет Gaussian 16, TDDFT/6-311G++(d,p)/PCM(water).

В случае анион-радикалов ситуация сложнее. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных спектров достигнуто для ион-радикала  $SO_4^{\bullet-}$ . Для случаев  $SO_3^{\bullet-}$  и  $SO_5^{\bullet-}$  адекватность расчетов умеренная. Для ион-радикала  $SO_2^{\bullet-}$  положения рассчитанных максимумов поглощения существенно отличаются от экспериментальных значений. Утверждение о поглощении анион-радикала  $SO_2^{\bullet-}$  в области  $\sim 365$  нм, содержащееся в работе [291], вероятно, было ошибочным. Более поздние эксперименты [226, 283] дают максимум поглощения для  $SO_2^{\bullet-}$  в области 250 нм, что лучше согласуется с результатами расчетов.

Из литературы известно, что кислородсодержащие соединения серы и их анионы могут находиться в различных изомерных формах [294-299]. Поэтому был проведен

расчёт спектра ион-радикала  $\text{SOO}^{\bullet-}$  (изомера  $\text{SO}_2^{\bullet-}$ ), который привел к получению спектра с гипсохромным смещением максимума на 32 нм. Однако рассчитанная полная энергия  $\text{SOO}^{\bullet-}$  оказалась намного выше, чем полная энергия  $\text{SO}_2^{\bullet-}$ .

Таблица 4.2 - Спектральные и фотохимические данные серосодержащих ионов и ион-радикалов.  $\lambda_{\text{макс.}}$  – длина волны максимума поглощения,  $\epsilon_{\text{макс.}}$  – коэффициент экстинкции,  $\lambda_{(1-4)\text{с}}$  и  $f_{\text{осц.}}$  – длины волн и силы осцилляторов, рассчитанные методом WB97X-D3/6-311G++(d,p)/PCM (вода),  $E_0$  – полная энергия.

| №  | Ион                                | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс.}}$ ,<br>М-1см-1 | $\lambda_{1\text{с}}$ ,<br>нм | $f_{\text{осц.}}$ | $\lambda_{2\text{с}}$ ,<br>нм | $f_{\text{осц.}}$ | $\lambda_{3\text{с}}$ ,<br>нм | $f_{\text{осц.}}$ | $\lambda_{4\text{с}}$ ,<br>нм | $f_{\text{осц.}}$ | $E_0$ , eV |
|----|------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|------------|
| 1  | $\text{SO}_2^{\bullet-}$           | 365 [291]                     | $\sim 6 \times 10^2$                   | 335                           | 0,004             | 291                           | 0,064             | 266                           | 0,012             | 247                           | 0,020             | -14932,16  |
|    | $\text{SOO}^{\bullet-}$            | 250 [226, 283]                | $1,77 \times 10^3$                     | 544                           | 0,076             | 231                           | 0,096             | 218                           | 0,268             | –                             | –                 | -14929,09  |
| 2  | $\text{SO}_3^{\bullet-}$           | 255 [291]                     | $1,15 \times 10^3$                     | 355                           | 0,024             | 274                           | 0,054             | 181                           | 0,085             | –                             | –                 | -16978,54  |
|    |                                    | 250 [226, 283]                | $1,38 \times 10^3$                     |                               |                   |                               |                   |                               |                   |                               |                   |            |
| 3  | $\text{SO}_4^{\bullet-}$           | 450 [291]                     | $1,1 \times 10^3$                      | 452                           | 0,060             | 352                           | 0,006             | 323                           | 0,036             | 181                           | 0,056             | -19024,47  |
| 4  | $\text{SO}_5^{\bullet-}$           | < 250 [291]<br>260 [226, 283] | $1,06 \times 10^3$                     | 278                           | 0,001             | 244                           | 0,036             | 186                           | 0,059             | –                             | –                 | -21069,23  |
| 5  | $\text{S}_2\text{O}_2^{\bullet-}$  | 280 [218]                     | $6,3 \times 10^3$                      | 640                           | 0,019             | 362                           | 0,004             | 324                           | 0,046             | 270                           | 0,034             | -25767,25  |
|    | $\text{OSSO}^{\bullet-}$           |                               |  | 860                           | 0,065             | 261                           | 0,045             | 245                           | 0,014             | 222                           | 0,086             | -25766,60  |
|    | $\text{OSOS}^{\bullet-}$           |                               |  | 515                           | 0,036             | 246                           | 0,173             | 230                           | 0,137             | –                             | –                 | -25766,41  |
| 6  | $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  | 380 [218]                     | $1,7 \times 10^3$                      | 338                           | 0,034             | 263                           | 0,004             | 184                           | 0,041             | –                             | –                 | -27813,76  |
| 7  | $\text{SO}_3^{2\bullet-}$          | < 185 [291]                   | $\sim 10^4$                            | 230                           | 0,294             | 225                           | 0,146             | 194                           | 0,096             | 188                           | 0,196             | -16982,58  |
| 8  | $\text{SO}_4^{2\bullet-}$          | 175 [291]                     | $3 \times 10^2$                        | 172                           | 0,099             | 152                           | 0,721             | –                             | –                 | –                             | –                 | -19030,28  |
| 9  | $\text{SO}_5^{2\bullet-}$          | 260 [292]                     | $1,1 \times 10^3$                      | 268                           | 0,007             | 238                           | 0,015             | 235                           | 0,012             | 210                           | 0,003             | -21073,86  |
| 10 | $\text{S}_2\text{O}_3^{2\bullet-}$ | 215 [291]                     | $\sim 2 \times 10^3$                   | 259                           | 0,024             | 230                           | 0,202             | 187                           | 0,280             | –                             | –                 | -27818,94  |
| 11 | $\text{S}_2\text{O}_4^{2\bullet-}$ | 317 [291]                     | $8,3 \times 10^3$                      | 325                           | 0,227             | 273                           | 0,025             | 255                           | 0,250             | 231                           | 0,144             | -29864,54  |
| 12 | $\text{S}_2\text{O}_5^{2\bullet-}$ | 255 [291]                     | $\sim 4 \times 10^3$                   | 266                           | 0,281             | 210                           | 0,083             | 196                           | 0,112             | –                             | –                 | -31911,76  |
| 13 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2\bullet-}$ | < 200 [291]                   | $0,22 \times 10^3$                     | 173                           | 0,013             | 168                           | 0,021             | 155                           | 0,060             | –                             | –                 | -38050,16  |
|    |                                    | 215 [293]                     |  |                               |                   |                               |                   |                               |                   |                               |                   |            |
| 14 | $\text{S}_4\text{O}_6^{2\bullet-}$ | 216 [291]                     | $7,6 \times 10^3$                      | 253                           | 0,017             | 219                           | 0,463             | 210                           | 0,051             | 168                           | 0,857             | -55630,05  |

Проблема несоответствия результатов расчетов и эксперимента для  $\text{S}_2\text{O}_2^{\bullet-}$ , возможно, также обусловлена тем, что у данного ион-радикала могут быть изомеры. В таблице представлены результаты расчетов двух таких изомеров ( $\text{OSSO}^{\bullet-}$ ,  $\text{OSOS}^{\bullet-}$ ), для которых наблюдается лучшее соответствие экспериментального максимума поглощения с максимальными расчетными спектральными линиями. Однако их полные энергии значительно выше, чем энергия  $\text{S}_2\text{O}_2^{\bullet-}$ . Соответственно, их время жизни должно быть меньше, чем у основного изомера. Но поскольку почти все ион-радикалы являются короткоживущими соединениями, довольно сложно определить – какой из изомеров может проявляться в эксперименте.

4.5.2 Геометрическое и электронное строение и электронные спектры поглощения ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $S_2O_5^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$ .

Для анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $S_2O_5^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$ , зарегистрированных методом лазерного импульсного фотолиза, из спектров промежуточного поглощения были определены положения максимумов полос поглощения и рассчитаны молярные коэффициенты поглощения (табл. 4.1). Поскольку все полосы поглощения анион-радикалов перекрываются, то остаются вопросы относительно надежности отнесения поглощения к тому или иному анион-радикалу.

Поэтому на основе предварительно выбранного квантово-химического метода были проведены расчеты геометрического и электронного строения ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $\bullet S_4O_6^{3-}$  и  $S_2O_5^{\bullet-}$ . Результаты расчетов представлены на рис. 4.26. Затем полученные оптимальные геометрические структуры использовались в качестве исходных для расчетов электронных спектров поглощения ранее выбранным методом TD-DFT 6-311G++(d,p)/WB97X- D3/PCM (water). Результаты для анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $S_2O_5^{\bullet-}$  и  $\bullet S_4O_6^{3-}$  показаны на рис. 4.31, 4.32 и 4.33, соответственно. По данным [218, 222], полоса поглощения ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$ , имеет максимум в области 375 нм ( $\epsilon=1720 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [218]). Экспериментальный (по данным работы [218]) и рассчитанный электронный спектр поглощения  $S_2O_3^{\bullet-}$ , представлен на рис. 4.32.

Как следует из рисунка, максимум расчетного спектра поглощения с самым высоким значением силы осциллятора находится при 338 нм, что достаточно близко к пику с максимумом в области 375 нм, наблюдаемому в экспериментальном спектре ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$ .

Расчеты показывают, что анион-радикал  $S_2O_3^{\bullet-}$ , может иметь только одну структуру (рис. 4.31, а), а анион-радикал  $S_2O_5^{\bullet-}$  может существовать в двух изомерных состояниях:  $SO_3SO_2^{\bullet-}$  (рис. 4.31, б) и  $S_2O_3O_2^{\bullet-}$  (рис. 4.31, в). Можно предположить, что анион-радикал  $S_2O_3O_2^{\bullet-}$  может образоваться на первой стадии взаимодействия с кислородом, а потом трансформируется в более энергетически выгодную структуру  $SO_3SO_2^{\bullet-}$ . Из рис. 4.33 следует, что обе структуры  $S_2O_5^{\bullet-}$  сильно различаются по своим спектральным характеристикам. Так,  $S_2O_3O_2^{\bullet-}$  слабо поглощает в области 300 нм, а  $SO_3SO_2^{\bullet-}$  значительно сильнее поглощает в области 350 нм. При этом силы их осцилляторов различаются в десять раз.

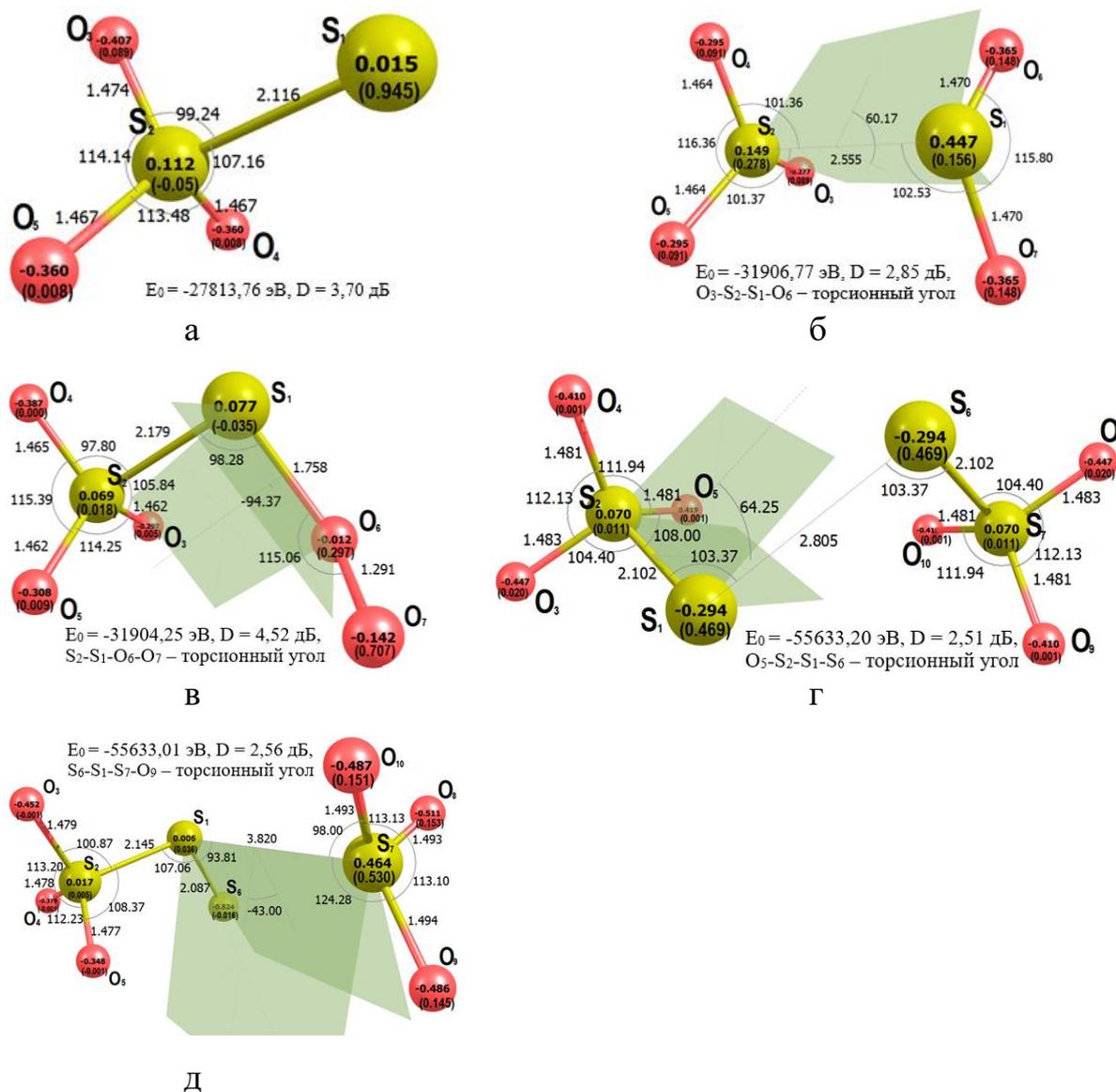


Рисунок 4.31 – Геометрическое и электронное строение ион-радикалов: а -  $S_2O_3^{* -}$ ; б -  $SO_3SO_2^{* -}$ ; в -  $S_2O_3O_2^{* -}$ ; г -  $\cdot S_4O_6^{3-}$  - симметричная конфигурация  $((S_2O_3)_2^{3-})$ ; д -  $\cdot S_4O_6^{3-}$  - асимметричная конфигурация  $(S_3O_3^{2-} \dots SO_3^{* -})$ . Результаты расчетов: 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(water). Длины связей в ангстремах, валентные и торсионные углы в градусах. Заряды указаны на атомах. Значения в скобках показывают спиновую заселенность.  $E_0$  - полная энергия; D - дипольный момент.

В работе [300] было предположено, что анион-радикал  $\cdot S_4O_6^{3-}$  может существовать в двух структурных формах, обладающих разными спектральными свойствами. Результаты проведенных расчетов подтверждают это предположение. Анион-радикал  $\cdot S_4O_6^{3-}$  состоит из двух фрагментов, и он может существовать в двух конфигурациях: симметричной  $(S_2O_3)_2^{3-}$  и асимметричной  $(S_3O_3^{2-} \dots SO_3^{* -})$  (рис. 4.31, г и д,

соответственно). Симметричная конфигурация  $\bullet S_4O_6^{3-}$  более благоприятна. Однако в водных растворах разница энергий составляет всего 0,2 эВ.

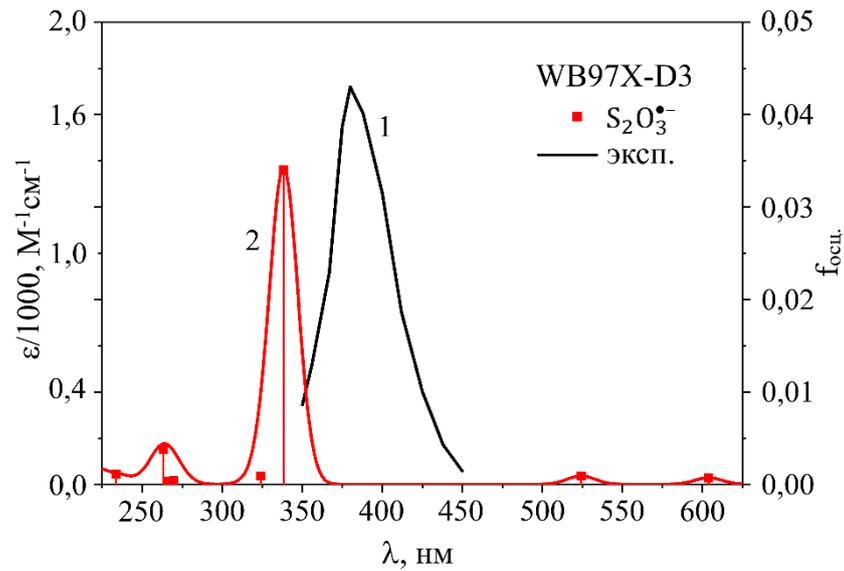


Рис. 4.32 – Электронный спектр поглощения ион-радикала  $S_2O_3^{\bullet-}$ : 1 - экспериментальный спектр [218]; 2 - результаты расчета с использованием метода WB97X-D3/6-311G++(d,p)/PCM(water).

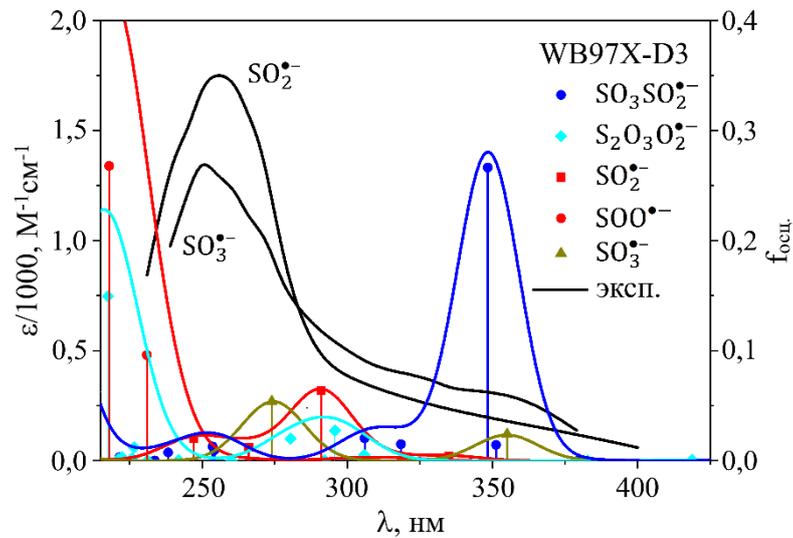


Рисунок 4.33 – Электронные спектры поглощения. Расчетные спектры для анион-радикалов  $SO_3SO_2^{\bullet-}$ ,  $S_2O_3O_2^{\bullet-}$ ,  $SO_2^{\bullet-}$ ,  $SOO^{\bullet-}$ ,  $SO_3^{\bullet-}$ . Экспериментальные спектры для анион-радикалов  $SO_2^{\bullet-}$  и  $SO_3^{\bullet-}$ , взятые из работы [291].

На рис. 4.34 показаны рассчитанные спектры этих радикалов, а также экспериментальные спектры других анион-радикалов и анионов, известные из литературы, которые могут помочь в интерпретации спектра  $\bullet S_4O_6^{3-}$ . Экспериментальный спектр  $\bullet S_4O_6^{3-}$ , взятый из работы [222], также представлен на

рис. 4.34. Согласно работам [222, 300] его максимум расположен при 420 нм, а  $\epsilon_{420 \text{ нм}} = 4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Результаты расчетов КМ (рис. 4.34) показывают, что симметричная конфигурация  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$  имеет линию поглощения при 427 нм, которая характеризуется очень высокой силой осциллятора. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальным спектром  $\bullet\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$ . При этом спектр поглощения такой системы не является суммой спектров поглощения изолированных ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet -}$  (хотя в результатах расчетов в области 230 и 300 нм присутствуют линии поглощения с относительно небольшими значениями сил осцилляторов, которые похожи на спектральные линии отдельных молекул  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet -}$ ). Результаты расчетов в вакууме показывают, что на расстоянии, превышающем 10 Å, обобщенная электронная конфигурация переключается в электронную конфигурацию изолированных анионов.

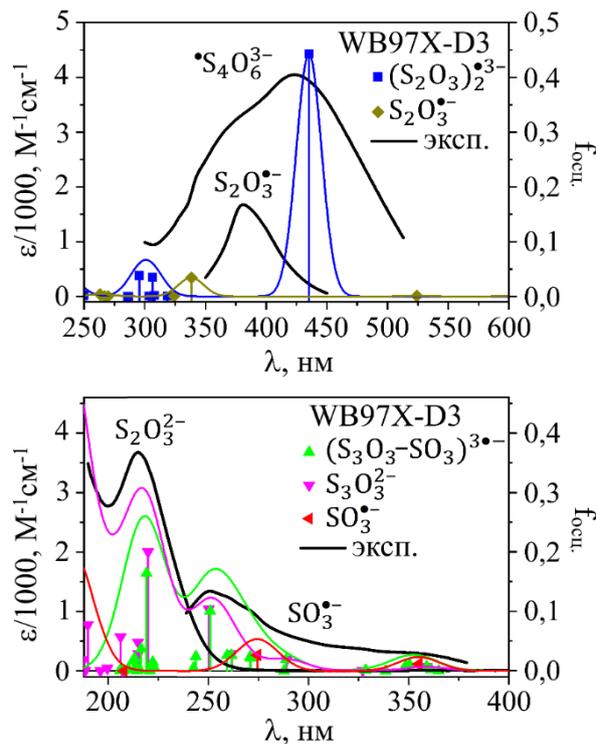


Рисунок 4.34 – Электронные спектры поглощения. Рассчитанные для анион-радикалов  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$ ,  $(\text{S}_3\text{O}_3^{\bullet -} \dots \text{SO}_3^{\bullet -})$ ,  $\text{SO}_3^{\bullet -}$ , а также аниона  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$ . Экспериментальные спектры анион-радикалов  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet -}$ ,  $\bullet\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$  и  $\text{SO}_3^{\bullet -}$ , взятые из работ [218, 222, 291] соответственно, и аниона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Рассмотрим подробнее геометрическую и электронную структуру анион-радикалов  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet -}$  и  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$  (рис. 4.31, б и в). Видно, что ион-радикалы состоят из двух частей. Части молекул отделены друг от друга достаточно большим расстоянием

( $> 2,5 \text{ \AA}$ ). При этом составные части радикалов  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  и  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$  имеют смешанную обобщенную волновую функцию. Это подтверждается значениями зарядов и спиновой заселенности на атомах. Анализ спиновой заселенности для каждой из частей обоих ион-радикалов показывает, что неспаренный электрон распределен почти равномерно (50/50) между обеими частями радикалов. Поэтому данные части нельзя рассматривать как отдельные ионы или ион-радикалы.

Эти структуры, состоящие из двух фрагментов, можно описать как обобщенные квазикомплексы. Формирование подобных квазикомплексов обусловлено влиянием сольватации. Это подтверждено многочисленными исследованиями стабилизации аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  [301-303].

Как показали расчеты в вакууме, в процессе оптимизации обе отрицательно заряженные части ион-радикалов  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  и  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$  в результате кулоновского взаимодействия стремятся отдалиться друг от друга на максимальное расстояние. Однако электронная конфигурация частей радикалов описывается обобщенной волновой функцией вплоть до расстояния  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Вероятно, с этим связано длительное время жизни подобных систем, что позволяет детектировать их спектры поглощения в экспериментах с микросекундным временным разрешением.

Несимметричный анион-радикал  $(\text{S}_3\text{O}_3^{2-} \dots \text{SO}_3^{\bullet-})$  имеет довольно большое расстояние ( $> 3,8 \text{ \AA}$ ) между двумя своими фрагментами (рис. 4.31, д). Его электронная конфигурация аналогична конфигурациям двух отдельных ионов  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ . Как и в случаях  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  и  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$ , комплекс  $(\text{S}_3\text{O}_3^{2-} \dots \text{SO}_3^{\bullet-})$  остается квазистабильным за счет сольватации. В вакууме кулоновское взаимодействие заставляет обе молекулы разлетаться. Помимо рассчитанного спектра поглощения квазикомплекса, на рис. 4.34 представлены расчетный и экспериментальный спектры ион-радикала  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ , а также расчетный спектр аниона  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$ .

Из рис. 4.34 видно, что спектр квазикомплекса  $(\text{S}_3\text{O}_3^{2-} \dots \text{SO}_3^{\bullet-})$  можно представить в виде суммы спектров  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ . Силы осцилляторов для частиц  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  и  $(\text{S}_3\text{O}_3^{2-} \dots \text{SO}_3^{\bullet-})$  значительно ниже, чем для симметричной конфигурации  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\bullet 3-}$ .

Из рис. 4.33 и 4.34 следует, что в подобных обобщенных системах спектры поглощения отличаются от суммы спектров изолированных частей данных радикалов. Например, наиболее длинноволновая спектральная линия ион-радикала  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  наблюдается на длине волны 349 нм (рис. 4.33), что довольно близко к

экспериментальному значению 375 нм. Однако это заметно отличается от результатов расчета для наиболее длинноволновых максимальных спектральных линий ион-радикалов  $\text{SO}_2^{\bullet-}$  (291 нм) и  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  (273 нм). Еще более заметной является разница в значениях их сил осцилляторов. Для ион-радикала  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  сила осциллятора в 5 раз больше, чем у отдельных ион-радикалов  $\text{SO}_2^{\bullet-}$  и  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  (табл. 4.2). Следует также отметить, что сила осциллятора радикала  $\text{SO}_3\text{SO}_2^{\bullet-}$  существенно больше, чем сила осциллятора радикала  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ . При этом они оба характеризуются близкими значениями длин волн.

Оба радикала поглощают в области 375 нм, и из эксперимента было сделано предположение, что ион-радикал  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  имеет большее значение коэффициента молярного поглощения, чем ион-радикала  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$ . Однако результаты расчетов показывают противоположную картину. Учитывая, что метод 6-311G++(d,p)/WB97X-D3/PCM(Water) продемонстрировал хорошее воспроизведение отношений интенсивности поглощения в паре ионов  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , следует считать, что большим значением коэффициента молярного поглощения в паре ион-радикалов  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}/\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  обладает ион-радикал  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$ . Это означает, что предположение о существовании ион-радикала  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$  подтверждается результатами расчетов КМ.

#### 4.6 Механизм образования тиоперенат-ионов и $\text{Re}_2\text{S}_7$

##### при УФ-облучении водных растворов, содержащих $\text{NaReO}_4$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

УФ-облучение водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , излучением с  $\lambda_{\text{макс.}}=222$  нм (лампа KrCl) возбуждает в  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионах как полосу В с максимумом при 216 нм, так и край полосы А с максимумом при 236 нм (рис. 4.1). Поэтому начало процесса фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , определяется реакциями фоторазложения (4.1) и фотодиссоциации (4.19)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов:



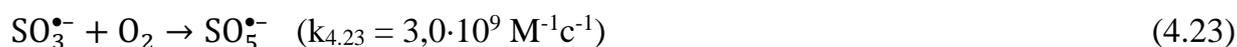
Образование в фотолите анион-радикалов  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{S}^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_3^{\bullet-}$  и  $e_{\text{aq}}^-$  доказано с использованием наносекундного лазерного импульсного фотолитиза.

Дальнейшее поведение интермедиатов зависит от того, присутствует или отсутствует кислород в фотолитизуемом растворе. Образующиеся интермедиаты в водных

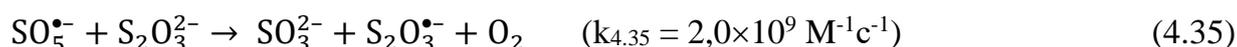
растворах, оказываясь в «клетке», образованной молекулами растворителя, могут рекомбинировать с образованием исходных ионов или способны взаимодействовать как с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами, так и между собой. В воздушно-насыщенных растворах дополнительно происходят реакции взаимодействия промежуточных частиц с растворенным кислородом.

Далее приведены реакции, приводящие к образованию тиоперенат-ионов и  $Re_2S_7$  при УФ-облучении воздушно-насыщенных водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ , с учетом значений констант скоростей реакций, найденных в данной работе.

При взаимодействии ион-радикала  $SO_3^{\bullet-}$  с кислородом в водном растворе образуются анион-радикалы  $SO_5^{\bullet-}$ :



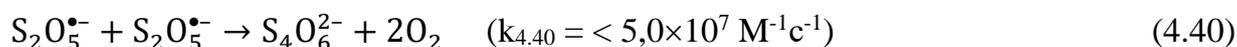
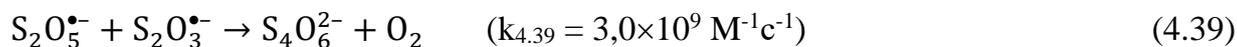
Их взаимодействие с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами приводит к дополнительному накоплению в растворе анион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ , что спектрально регистрируется при проведении наносекундного лазерного импульсного фотолиза



Образующиеся по реакциям (4.10) и (4.35) анион-радикалы  $S_2O_3^{\bullet-}$  исчезают при взаимодействии с кислородом с возникновением анион-радикалов  $S_2O_5^{\bullet-}$ , существование которых ранее в литературе не рассматривалось:



Далее анион-радикалы  $S_2O_5^{\bullet-}$  распадаются в радикально-радикальных реакциях (4.39) и (4.40) с появлением в растворе  $S_4O_6^{2-}$ -ионов, существование которых при фотолизе доказано методом ВЭЖХ:



Ионы  $S_4O_6^{2-}$  далее способны вступать в реакции с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами или  $SO_3^{2-}$ -ионами с образованием политионат-ионов [304]:



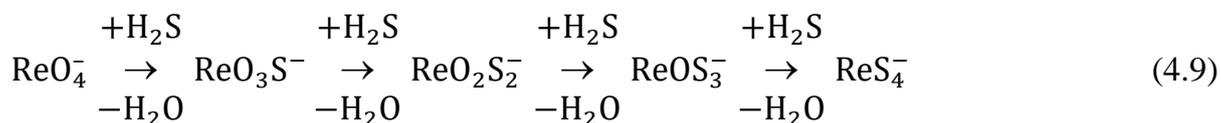
Существование  $S_3O_6^{2-}$ -ионов при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ , доказано ИК- и КР-спектроскопией, а образование  $S_5O_6^{2-}$ -ионов доказано методом ВЭЖХ.

При УФ-облучении  $S_4O_6^{2-}$ -ионов и  $S_5O_6^{2-}$ -ионов по реакциям (4.6) и (4.7) образуются  $H_2S$ , ионы  $H^+$  и элементарная сера:



Образование  $H_2S$  при УФ-облучении водных растворов  $Na_2S_2O_3$  излучением  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм доказано масс-спектрометрией. Накопление ионов  $H^+$  в процессе фотолиза водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ , доказано pH-метрией.

Данные масс-спектрометрии указывают, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ , сероводород отсутствует. Это может означать, что он в момент своего возникновения реагирует с  $ReO_4^-$ -ионами с образованием тиоперренат-ионов по схеме:



Формирование  $Re_2S_7$  при УФ-облучении происходит в результате фотораспада  $ReS_4^-$  по реакции:



Образование тиоперренатов при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ , доказано спектрофотометрией, а образование  $Re_2S_7$  доказано химическим анализом, а также РФЭС, ИК-спектроскопией, ЭПР и РФА.

#### 4.7 Выводы по четвертой главе

1. УФ-облучение водных растворов  $Na_2S_2O_3$  излучением эксимерной лампы  $KrCl$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм) в стационарных условиях с первых минут фотолиза сопровождается образованием элементарной серы и полиитионат-ионов. Элементарная сера стабилизируется полиитионат-ионами и образуется гидрозоль, который является аналогом золя Раффо. С момента своего возникновения гидрозоль подвергается УФ-воздействию и адсорбированные на поверхности серы полиитионат-ионы фотодеградируют, образуя в присутствии кислорода воздуха и молекул воды элементарную серу,  $SO_4^{2-}$ -ионы,  $H_2S$  и ионы  $H^+$ . Фотодеградация полиитионат-ионов способствует не только укрупнению частиц гидрозоля, но и проникновению кислорода к поверхности частиц серы, что приводит к ее окислению с образованием  $SO_4^{2-}$ -ионов и ионов  $H^+$ .

2. С использованием наносекундного лазерного импульсного фотолиза показано, что процесс фотоиндуцированных превращений  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах начинается с реакций его фоторазложения и фотодиссоциации. При этом фотохимия  $S_2O_3^{2-}$ -ионов в водных растворах зависит от наличия растворенного кислорода. В бескислородных растворах обнаружены ион-радикалы  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $\bullet S_4O_6^{3-}$ ,  $S^{\bullet-}$ ,  $SO_3^{\bullet-}$ , а также  $e_{aq}^-$ . В воздушно-насыщенных растворах первичными продуктами являются ион-радикалы  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $\bullet S_4O_6^{3-}$ ,  $S^{\bullet-}$ ,  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_2^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$ ,  $S_2O_5^{\bullet-}$ ,  $O_2^{\bullet-}$ , а также  $e_{aq}^-$ . Были вычислены константы скорости реакций этих ион-радикалов. Впервые высказано предположение о существовании ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$ .

3. В целях идентификации короткоживущих ион-радикалов и сопоставления наблюдаемых экспериментально спектров поглощения были выполнены квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения ион-радикалов  $S_2O_3^{\bullet-}$ ,  $\bullet S_4O_6^{3-}$  и  $S_2O_5^{\bullet-}$ . Было использовано два пакета программ ORCA 4.2.1 и Gaussian 16. Для выявления метода, наилучшим образом воспроизводящего спектры поглощения, использовались два различных подхода – TD-DFT и CASSCF. Рассмотрены наиболее часто используемые функционалы: BP86, B3LYP, CAMB3LYP, M06 и WB97X-D3 вместе с базисным набором def2-TZVP и 6-311G++(d,p). LR-CPCM был включен во все расчеты для учета неявной модели растворителя - воды. Показано, что среди всех функционалов наилучшее согласие с экспериментально наблюдаемыми спектрами эталонных радикалов достигается в функционале WB97X-D3. Квантово-химические расчеты продемонстрировали качественное согласие с экспериментальными данными, подтвердив предположение о существовании ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$ .

4. Роль кислорода в процессах фотолиза  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$  сводится к образованию ион-радикала  $S_2O_5^{\bullet-}$ , способного в последующих радикальных реакциях, давать соединения с удлинением полисульфидной цепочки (политионат-ионы), которые при фотораспаде генерируют  $H_2S$ , являющийся сульфидирующим агентом  $ReO_4^-$ -ионов. Таким образом, ион-радикал  $S_2O_5^{\bullet-}$  является ключевым интермедиатом в образовании конечных продуктов фотолиза водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ .

5. Предложен механизм образования тиоперренат-ионов и  $Re_2S_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $NaReO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ . Фотолиз протекает в несколько стадий. Первичными процессами, приводящими к фотохимической реакции, являются реакции фоторазложения и фотодиссоциации  $S_2O_3^{2-}$ -ионов. Образующиеся в

результате фотолиза в аэробных условиях ион-радикалы, вступают в реакции с растворенным кислородом, что приводит к возникновению интермедиатов, способных взаимодействовать как с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами, так и между собой. Основными продуктами этих реакций являются полисульфид-ионы, которые фотодеградируя под действием УФ-излучения генерируют  $H_2S$ . Его реакции с  $ReO_4^-$ -ионами приводят к замещению атомов кислорода на атомы серы (со степенью замещения от 1 до 4) и накоплению в растворе тиоперренат-ионов. Фотораспад в водных растворах высокозамещенного  $ReS_4^-$  приводит к синтезу наночастиц  $Re_2S_7$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , являются основой для создания фотохимического способа синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Полученные результаты также могут быть использованы в исследованиях синтеза сульфидов других редких металлов в водных растворах в присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов с применением фотохимического метода.

На основании полученных в данной диссертационной работе результатов можно сделать следующие **выводы**:

1. С использованием УФ- и ИК-спектроскопии, а также РФЭС, РФА, рН-метрии и ВЭЖХ, впервые показано, что продуктами фотоиндуцированных превращений в водных растворах, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , являются тиоперренат-ионы ( $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ,  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$ ),  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , а также ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$  и элементарная сера.

2. Наиболее эффективно накопление продуктов фотолиза происходит при УФ-облучении воздушно-насыщенных водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , эксимерной лампой  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 222$  нм) в интервале рН от 6,8 до 7,1 с квантовым выходом по рению равным  $0,009 \pm 0,002$ . Реакция образования тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , протекает по нулевому порядку.

3. Рентгеноаморфный  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученный фотохимически, по составу и по положению полос в спектрах РФЭС, РФА, ИК и ЭПР практически не отличается от  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного известными из литературы химическими способами (тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным). Независимо от способа получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  содержит воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и гидросульфат-ионы. Совпадение состава и спектральных характеристик  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного фотохимически, с составом и спектральными характеристиками образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных химическими методами, однозначно подтверждает образование  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

4. При УФ-облучении водных растворов, содержащих 0,008 М  $\text{NaReO}_4$  и 0,096 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и стабилизированных фосфатным буферным раствором при рН=7,0, можно получить высокостабильный монодисперсный нанокolloид  $\text{Re}_2\text{S}_7$  с размерами частиц ~100 нм.

5. Установлен механизм образования тиоперренат-ионов и  $\text{Re}_2\text{S}_7$  при УФ-облучении водных растворов, содержащих  $\text{NaReO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Фотолиз протекает в несколько стадий. Первичными процессами, приводящими к фотохимической реакции, являются реакции фоторазложения и фотодиссоциации  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов. Образующиеся в результате фотолиза в аэробных условиях ион-радикалы  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$  и  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ , вступают в реакции с растворенным кислородом, что приводит к возникновению интермедиатов  $\text{S}_2\text{O}_5^{\bullet-}$  и  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ , способных взаимодействовать как с  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионами, так и между собой. Основными продуктами этих реакций являются политионат-ионы ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ ), которые, фотодеградируя под действием УФ-излучения, генерируют  $\text{H}_2\text{S}$ . Его реакции с  $\text{ReO}_4^-$ -ионами приводят к замещению атомов кислорода на атомы серы (со степенью замещения от 1 до 4) и накоплению в растворе  $\text{ReO}_3\text{S}^-$ ,  $\text{ReO}_2\text{S}_2^-$ ,  $\text{ReOS}_3^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$ . Фотораспад высокозамещенного  $\text{ReS}_4^-$  приводит к синтезу наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роде Е.Я., Лебедев Б.А. Физико-химическое изучение сульфидов рения // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6. – № 5. – С. 1198-1203.
2. Juza R., Biltz W. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre: Über die Verwandtschaft von Schwefel zu Rhenium // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1931. – V. 37. – № 8-9. – P. 498-501.
3. Noddack W. Beiträge zur chemie des rheniums // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1928. – V. 34. – № 9. – P. 627-629.
4. Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Stoddar E.M. The Sulphides and Selenides of Rhenium // J. Chem. Soc. – 1931. – P. 1439-1443.
5. Geilmann W., Bode H. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Über die Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat // Z. Anal. Chem. – 1950. – V. 130. – P. 222-232.
6. Geilmann W., Bode H. Über die Löslichkeit von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen // Z. Anal. Chem. – 1950. – V. 130. – P. 320-323.
7. Юденич Д.М. К вопросу определения рения в растворах: Труды II Всесоюзного совещания по проблеме рения. – М.: Наука, 1964. – С. 236-238.
8. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319с.
9. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983. – 248с.
10. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т 5. – М.: Мир, 1985. – 360с.
11. Biltz W. Weibke F. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Schwefel. Rheniumheptasulfi // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – V. 203. – P. 3-8.
12. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298с.
13. Бахматова Т.К., Волкова Г.А., Волкова Л.П., Железнова Е.И., Земцова Л.И., Мерисов Ю.И., Полупанова Л.И., Соколова З.А., Степанова Н.А., Ширяева М.Б., Шманенкова Г.И. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье. – М.: Недра, 1983. – 252с.

14. Лебедев К.Б. Рений. – М.: Металлургиздат, 1960. – 100с.
15. Друце И. Рений. Дви-марганец, элемент с атомным номером 75. – М.: Иностранная литература, 1951. – 116с.
16. Kemmitt R.D.W., Peacock R.D. The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium. – New York: Pergamon, 1973. – 217p.
17. Noddack W., Tacke I. Die Ekamangane // Naturwissenschaften. – 1925. – V. 13. – № 26. – P. 567-574.
18. IX Bericht der Deutschen Atomgewichts Kommission. Rhenium // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1929. – № 1. – P. 19-20.
19. X Bericht der Deutschen Atomgewichts Kommission. Rhenium // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1930. – № 1. – P. 16.
20. Noddack I., Noddack W. Darstellung und einige chemische Eigenschaften des Rheniums // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1927. – V. 125U. – № 1. – P. 264-274.
21. Geilmann W., Weibke F. Beiträge zur analytischen Chemie des Rhenium. II. Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – V. 195. – № 1. – P. 289-308.
22. Müller J. H., La Lande W. A. The Precipitation of Rhenium Sulfide from Ammoniacal Solution. A Separation of Rhenium and Molybdenum // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – V. 55. – № 6. – P. 2376-2378.
23. Geilmann W., Lange G. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums // Zeitschrift für analytische Chemie. – 1943. – V. 126. – № 9. – P. 321-334.
24. Geilmann W. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums // Zeitschrift für analytische Chemie. – 1943. – V. 126. – № 11-12. – P. 418-426
25. Taimni I.K., Salaria G.B.S. Estimation of rhenium, silver and mercury // Analytica Chimica Acta. – 1955. – V. 13. – P. 28-31.
26. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
27. Taimni I.K., Tandon S.N. Separation of aluminium or uranium from some elements forming thiosalts // Analytica Chimica Acta. – 1959. – V. 21. – P. 502-504.
28. Бреусов О.Н., Лаврентьева В.Г. Рений семисернистый: Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: ИРЕА. 1967. – С. 180-181.

29. Пороженко Б.Л. Справочник по цветным и редким металлам и их соединениям, применяемым в лабораторной практике. Основные показатели качества препаратов: справочное издание. – М.: Госхимиздат, 1962. – 628с.

30. Шипачев В.А. Способ извлечения и очистки рения из растворов от переработки жаропрочных сплавов // Патент России № 2437836. Опубликовано 27.12.2011. Бюл. № 36.

31. Шипачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 3. – С. 365-368.

32. Водопьянов А.Г. О химизме процесса осаждения сульфида рения из сернокислых растворов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 6. – С. 1051-1052.

33. Allabergenov R.D., Guro V.P., Rasulova S.N., Safarov E.T., Adinaev K.F. Regulations of oxidation of rhenium heptasulphide at rhenium concentrate processing // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – V. 56. – № 6. – P. 1279-1284.

34. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Каталитические свойства рения и его соединений // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – № 11. – P. 2050-2074.

35. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. – 1998. – Т. 66. – № 2. – С. 175-196.

36. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Цибизова Н.А. Гидрирование пиридина над сульфидами рения // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1973. – № 7. – С. 1583-1587.

37. Mistrukov E.A., Ilkova E.L., Ryashentseva M.A. Reductive alkylation of pyridine bases // Tetrahedron Letters. – 1971. – № 20. – P. 1691-1694.

38. Запорожец О.Б., Ряшенцева М.А., Полосин В.М., Попонова Р.В. Гидрирование 5- и 7-алкил-2-(4'-бромфенил)индолизинов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1993. – № 7. – С. 1267-1268.

39. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 12-26.

40. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Дорогов В.В., Простаков Н.С. Гидрирование 2,5-диметил-4-фенил(п-алкилбензил)пиридинов над сульфидами металлов // Химия гетероциклических соединений. – 1972. – № 1. – С. 88-90.

41. Ряшенцева М.А., Простаков Н.С. Селективное каталитическое гидрирование пиридинового цикла в арилпиридинах и конденсированных пиридиновых системах // Химия гетероциклических соединений. – 1992. – № 11. – С. 1443-1450.
42. Ряшенцева М.А. Рений, нефтехимия, катализ // Химия и Жизнь. – 1982. – № 11. – С. 58-61.
43. Broadbent H.S. Rhenium and its compounds as hydrogenation catalysts // Catalytic Hydrogenation and Analogous Pressure Reactions. – 1967. – V. 145. – № 1. – P. 58-71.
44. Belousov V.M., Korenyako G.I., Negomedzyanova O.M. Catalytic hydrogenation of nitrobenzene on solid sulfides and soluble rhenium thiocomplexes // React. Kinet. Catal. Lett. – 1982. – V. 21. – № 3. – P. 371-375.
45. Пальчевская Т.А., Богуцкая Л.В., Белоусов В.М. Влияние способа приготовления гептасульфида рения на каталитические свойства в гидрировании нитробензола и м-нитробензойной кислоты // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55. – № 3. – С. 240-243.
46. Slauch L.H. Rhenium Heptasulfide-Catalyzed Hydrogenation of Nitric Oxide to Nitrous Oxide or Nitrogen and Sulfur Dioxide to Hydrogen Sulfide // Inorganic Chemistry. – 1964. – V. 3. – № 6. – P. 920-921.
47. Jacobi E. Über die Chemie des Elementes 43 // Helv. Chim. Acta. – 1948. – V. 31. – P. 2118-2123.
48. Руднев Н.А., Малофеева Г.И. Изучение соосаждения в системе  $Tl^+$ ,  $H^+$  |  $ReO_4^-$ ,  $S^{2-}$  // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6. – № 10. – С. 2399-2405.
49. Леенсон И.А. Технеций: что нового // Химия и жизнь. – 2008. – № 12.
50. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Технеций: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды // Успехи химии. – 2003. – V. 72. – № 2. – С. 115-137.
51. Скуридин В.С. Методы и технологии получения радиофармпрепаратов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 139 с.
52. Скуридин В.С. Фармацевтическая технология. Методы и технологии получения радиофармпрепаратов. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 139с.
53. Скуридин В.С., Стасюк Е.С., Варламова В.Н., Рогов А.С., Садкин В.Л., Нестеров Е.А. Получение нового нанокolloидного радиофармпрепарата на основе

оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 33-37.

54. Thakor A.S., Jokerst J.V., Ghanouni P., Campbell J.L., Mittra E., Gambhir S.S. Clinically Approved Nanoparticle Imaging Agent // J. Nucl. Med. – 2016. – V. 57. – № 12. – P. 1833-1837.

55. Lin Y., Zhang X., Li J., Yin D., Wang Y. Preparation and radiolabeling of antimony sulfide nanocolloids with two different particle sizes // Applied Radiation and Isotopes. – 2003. – V. 58. – P. 347-352.

56. Evbuomwan O., Momodu J., Purbhoo K., Vangu M.D.T. Evaluation of technetium-99m metastable nanocolloid as an imaging agent for performing milk scans // Nuclear Medicine Communications. – 2019. – V. 40. – № 1. – P. 52-56.

57. Persico M.G., Lodola L., Buroni F.E., Morandotti M., Pallavicini P., Aprilea C. <sup>99m</sup>Tc-human serum albumin nanocolloids: particle sizing and radioactivity distribution // J. Label Compd. Radiopharm. – 2015. – V. 58. – P. 376-382.

58. Weiss M., Kunte C., Schmid R.A., Konz B., Dresel S., Hahn K. Sentinel Node Mapping in Patients with Malignant Melanoma Using Melanoma Tc-99m Colloidal Rhenium Sulfide // Clinical nuclear medicine. – 2003. – V. 28. – № 5. – P. 379-384.

59. Tsopeles C. Particle Size Analysis of <sup>99m</sup>Tc-Labeled and Unlabeled Antimony Trisulfide and Rhenium Sulfide Colloids Intended for Lymphoscintigraphic Application // Journal of nuclear medicine. – 2001. – V. 42. – № 3. – P. 460-466.

60. Mochiki E., Kuwano H., Kamiyama Y., Aihara R., Nakabayashi T., Katoh H., Asao T., Oriuchi N., Endo K. Sentinel lymph node mapping with technetium-99m colloidal rhenium sulfide in patients with gastric carcinoma // The American Journal of Surgery. – 2006. – V. 191. – P. 465-469.

61. Bensimhona L., Metaye T., Guilhotb J., Perdrisota R. Influence of temperature on the radiochemical purity of <sup>99m</sup>Tc-colloidal rhenium sulfide for use in sentinel node localization // Nuclear Medicine Communications. – 2008. – V. 29. – № 11. – P. 1015-1020.

62. Jimenez I.R., Roca M., Vega E., Garcia M.L., Benitez A., Bajen M., Martin-Comin J. Particle sizes of colloids to be used in sentinel lymph node radiolocalization // Nuclear Medicine Communications. – 2008. – V. 29. – № 2. – P. 166-172.

63. Galland L., Bolot C., Rosinski S., Bruno A., Forel S., Breant V., Levigoureux E. Radiochemical purity of technetium-99m-nanocolloid rhenium sulphide is not influenced by heating // *Nuclear Medicine Communications*. – 2019. – V. 40. – № 6. – P. 565-567.

64. Sinilkin I., Chernov V., Titskaya A., Zelchan R., Daneikina N. Experimental Investigation of <sup>99m</sup>Tc-nanotech used for Lymph Nodes Visualization // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1084. – P. 389-392.

65. Чернов В.И., Афанасьев С.Г., Синилкин И.Г., Тицкая А.А., Августинович А.В. Радионуклидные методы исследования в выявлении «сторожевых» лимфатических узлов // *Сибирский онкологический журнал*. – 2008. – № 4. – С. 5-10.

66. Patton D.D., Garcia E.N., Webber M.M. Simplified preparation of technetium 99m sulfide colloid for liver scanning // *Am. J. Roentgenol. Radium. Ther. Nucl. Med.* – 1966. – V. 97. – № 4. – P. 880-885.

67. Szymendera J., Zoltowski T., Radwan M., Kaminska J. Chemical and electron microscope observations of a safe PVP-stabilized colloid for liver and spleen scanning // *J. Nucl. Med.* – 1971. – V. 12. – № 5. – P. 212-215.

68. Larson S.M., Nelp W.B. Radiopharmacology of a Simplified Technetium-99m Colloid Preparation for Photoscanning // *Journal of nuclear medicine*. – 1966. – V. 7. – № 11. – P. 817-826.

69. Giammarile F., Alazraki N., Aarsvold J.N., Audisio R.A., Glass E., Grant S.F. The EANM and SNMMI practice guideline for lymphoscintigraphy and sentinel node localization in breast cancer // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*. – 2013. – V. 40. – № 12. – P. 1932-1947.

70. Chen C., Huang C., Lin H., Wang M., Chang C., Cheng Y. Association of Sodium Thiosulfate With Risk of Ototoxic Effects From Platinum-Based Chemotherapy A Systematic Review and Meta-analysis // *JAMA Netw Open*. 2021. – V. 4. – № 8. – e2118895.

71. Chan A. Development of sodium tetrathionate as a cyanide and methanethiol antidote // *Clinical Toxicology*. – 2021. – V. 60. – №3. – P. 332-341.

72. Овечкин А.М. Сульфат магния: перспективы использования в схемах мультимодальной анальгезии // *Клиническая медицина*. – 2010. – Т. 4. – № 3. – С. 5-10.

73. Кодина Г.Е., Богородская М.А., Малышева А.О., Севастьянова А.С. Способ получения нанокolloида для приготовления радиофармпрепаратов // Патент России № 2315624. Опубликовано 27.01.2008. Бюл. № 3.

74. Билялова Г.А., Кузнеченкова Н.С., Богородская М.А. Оптимизация синтеза и очистки золя  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в качестве носителя для первого отечественного нанокolloида  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  // Успехи в химии и химической технологии. 2007. – Т. 21. – № 8. – С. 9-13.
75. Прудникова М.П., Богородская М.А. Особенности синтеза гидрозоль для радиофармпрепарата  $^{99\text{m}}\text{TcO}_2 - \text{Re}_2\text{S}_7$  в реакторе пилотного масштаба // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 8. – С. 27-31.
76. Антипкин Н.Р., Чаговец А.С., Богородская М.А. О влиянии параметров синтеза на выход и устойчивость дисперсной фазы сульфида рения (VII) // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 7. – С. 7-11.
77. Антипкин Н.Р., Богородская М.А. О кинетических характеристиках обменной реакции перрената с тиосульфатом // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 6. – С. 105-110.
78. Гуревич П.А., Билялова Г.А., Богородская М.А. О кинетике образования наночастиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 22-25.
79. Гуревич П.А., Богородская М.А., Гаврилова Н.Н., Гансук М. К определению изотопов компонентов наночастиц сульфида рения (VII) альтернативными методами // Вестник технологического университета. – 2018. – Т.21. – № 6. – С. 38-43.
80. Богородская М.А. Радиометрический анализ рения при синтезе наночастиц // Вестник технологического университета. – 2020. – Т.23. – № 8. – С. 5-10.
81. Мануйлов Б.М., Ермаков А.В. Получение и свойства нанокolloидного раствора на основе сульфида рения для лимфосцинтиграфических методов исследования микрометастазов // Биотехнология. – 2016. – Т. 32. – № 3. – С. 78-83.
82. Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutskys M.R., Sledges C.B. Rhenium Heptasulfide: a Potential Carrier System for Radiation Synovectomy // Nucl. Med. Biol. – 1990. – V. 17. – № 4. – P. 357-362.
83. Junfeng Y., Duanzhi Y., Xiaofeng M., Zili G., Jiong Z., Yongxian W., Knapp F.F. [188Re]Rhenium Sulfide Suspension: A Potential Radiopharmaceutical for Tumor Treatment Following Intra-Tumor Injection // Nuclear Medicine & Biology. – 1999. – V. 26. – P. 573-579.

84. Bardy A., Beydon J., Hegeslpe M. Preparation de Sulfure de Rhenium Colloidal Marque par  $^{186}\text{Re}$  pour Utilisation en Synoviorthese // International Journal of Apphed Radxation and Isotopes. – 1973. – V. 24. – P. 57-60.

85. Li P., Yu J., Chen G., Jiang X., Tang Z., Chen S., Jiang L., Tang L., Yin D. Applied radioactivity in radiation synovectomy with  $^{188}\text{Re}$  rhenium sulfide suspension // Nuclear Medicine Communications. – 2006. – V. 27. – № 8. – P. 603-609.

86. Алиев Р.А., Кормазева Е.С., Фуркина Е.Б., Моисеева А.Н., Загрядский В.А. Радиоизотопы рения – получение, свойства и направленная доставка с помощью наноструктур // Российские нанотехнологии. – 2020. – Т. 15. – № 4. – С. 451-460.

87. Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Лядов А.С., Паренаго О.П. Синтез и трибологическое поведение наночастиц сульфидов металлов, полученных термосольволизом серосодержащих прекурсоров // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 580-588.

88. Паренаго О.П., Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Займовская Т.А., Бордубанова Е.Ю. Синтез и трибологические свойства наночастиц сульфидов переходных металлов // Полимерные композиты и трибология: тезисы докладов международной научно-технической конференции (Беларусь. Гомель, 27-30 июня 2017 г.). – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2017. – С. 129.

89. Traore K., Brene J. Preparation et quelques proprietes physicochimiques de l'heptasulfure de rhenium // Compt. Rendus. Acad. Sci. – 1959. – V. 249. – № 2. – P. 280-282.

90. Traore K., Brenet J.P. Sur la structure cristalline de  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. – 1959. – V. 82. – № 7-9. – P. 323.

91. Diemann E. Zur Struktur der nichtkristallinen Phasen  $\text{Re}_2\text{S}_7$  und  $\text{Re}_2\text{Se}_7$  // Z. anorg. allg. Chem. – 1977. – V. 431. – P. 273-283.

92. Wei L., Halbert T.R., Murray H.H., Stiefel E.I. Induced Internal Electron Transfer Reactivity of Tetrathioerrhenate(VII): Synthesis of the Interconvertible Dimers  $\text{Re}_2(\mu - \text{S})_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$  and  $[\text{Re}_2(\mu - \text{SS}_2\text{CNR}_2)_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  ((R = Me, i - Bu) // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – P. 6431-6433.

93. Muller A., Krickemeyer E., Bogge H., Ratajczak H., Armatage A. A building principle of amorphous chalcogenides of transition metals: The “Extrusion” of the electron-rich cluster  $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_2)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$  from a- $\text{Re}_2\text{S}_7$  // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1994. – V. 106. – № 7. – P. 800-803.

94. Hibble S.J., Walton R.I. X-Ray absorption studies of amorphous  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // *Chem. Commun.* – 1996. – № 18. – P. 2135-2136.
95. Hibble S.J., Walton R.I., Feaviour M.R., Smith A.D. Sulfur–sulfur bonding in the amorphous sulfides  $\text{WS}_3$ ,  $\text{WS}_5$ , and  $\text{Re}_2\text{S}_7$  from sulfur K-edge EXAFS studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1999. – № 16. – P. 2877-2883.
96. Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A. Electrosynthesis of  $\text{ReS}_4$ . XAS Analysis of  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , and  $\text{ReS}_4$  // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – № 1. – P. 151-158.
97. Герман К.Э., Обручникова Я.А., Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Афанасьев А.В., Копытин А.В., Крыжовец О.С., Пуано Ф., Абхалимов Е.В., Ширяев А.А. Кинетика образования осадков и физико-химические свойства сульфидов технеция-99 и рения по данным методов малоуглового рассеяния и ультрамикрочентрифугирования // *Журнал неорганической химии.* – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1500-1505.
98. Грайфер Е.Д., Артемкина С.Б., Иванова М.Н., Брылев К.А., Федоров В.Е. Низкоразмерные полихалькогениды переходных металлов IV-VII групп и химические аспекты их применений // *Успехи химии.* – 2023. – Т. 92. – № 3. – RCR5072.
99. Feng Y., Zhou W., Wang Y., Zhou J., Liu E., Fu Y., Ni Z., Wu X., Yuan H., Miao F., Wang B., Wan X., Xing D. Raman vibrational spectra of bulk to monolayer  $\text{ReS}_2$  with lower symmetry // *Physical Review B.* 2015. – V. 92. – № 5. – 054110.
100. Pawlak D.W., Parus J.L., Skwarek E., Janusz W. A study of selected properties of rhenium sulphide dispersion // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* – 2013. – V. 50. – № 1. – P. 387-397.
101. Ряшенцева М.А., Нефедов В.И. Исследование сульфидов рения методом рентгеноэлектронной спектроскопии // *Известия АН СССР. Серия химическая.* – 1973. – № 7. – С. 1642-1644.
102. Нефедов В.И., Сергушин Н.П., Ряшенцева М.А. Рентгеноэлектронное исследование катализаторов – сульфидов рения // *Доклады Академии наук СССР.* – 1973. – Т. 213. – № 3. – С. 600-602.
103. Леднева А.Ю., Чебанова Г.Е., Артемкина С.Б., Лавров А.Н. Кристаллические и наноструктурированные материалы на основе дихалькогенидов переходных металлов: синтез и электронные свойства // *Журнал структурной химии.* 2022. – Т. 63. – № 2. – С.109-162.

104. Нирша Б.М., Савельева Л.В., Рехарский В.И. Термическое разложение  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – № 1. – С. 164-165.

105. Taimni I.K., Tandon S.N. Thermolysis of sulphides precipitated by sodium sulphide. Sulphides of arsenic, mercury, rhenium, antimony and molybdenum // Analytica Chimica Acta. – 1960. – V. 22. – P. 34-37.

106. Ряшенцева М.А., Дубинский Р.А. Определение воды в сульфидах рения реактивом Фишера // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1972. – № 8. – С. 1873-1874.

107. Глухов И.А., Давидянц С.Б., Юнусов М.А., Ельманова Н.А. О механизме хлорирования семисернистого рения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т.6. – № 6. – С. 1264-1266.

108. 7. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. – М.: Химия, 1975. – 280с.

109. Оспанов Х.К., Султанбаева Р.Ш. Исследование процессов растворения сульфидов рения в растворах гидроксида натрия // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – № 2. – С. 287-290.

110. Оспанов Х.К., Султанбаева Р.Ш. Исследование взаимодействия сульфидов рения с растворами гидроксида натрия в присутствии окислителей // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 7. – С. 1643-1648.

111. Оспанов Х.К. Роль кислорода в гидрохимическом процессе растворения минералов (сульфидов и оксидов металлов) // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – Т. 74. – № 2. – С. 60-73.

112. Аллабергенов Р.Д. Фундаментальная и прикладная гидрометаллургия. – Ташкент: ГП «Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов», 2012. – 276с.

113. Аллабергенов Р.Д., Расулова С.Н., Гуро В.П., Рузиев У.Н. Закономерности окисления гептасульфида рения при переработке рениевого концентрата // Узбекский химический журнал. – 2018. – № 5. – С. 10-15.

114. Глухов И.А., Давидянц С.Б., Ельманова Н.А., Юнусов М.А. О получении сульфидов и окисульфидов из тиохлоридов рения // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т.6. – № 6. – С. 1264-1266.

115. Traore K., Cöeffier, Brenet J. Reduction a froid de l'heptasulfure de rhenium // *Compt. Rendus. Acad. Sci.* – 1962. – V. 254. – P. 491-492.
116. Иванов В.В., Поплавко Е.М., Горохова В.Н. Геохимия рения. – М.: Наука, 1969. – 160с.
117. Dolor M.K. The mechanism of rhenium fixation in reducing sediments: Master dissertation. – The University of Maryland. College Park (USA). 2005. – 119p.
118. Максимова М.Ф., Шмариович Е.М. Пластово-инфильтрационное рудообразование. – М.: Недра, 1993. – 160с.
119. Dolor M.K., Gilmour C.C., Helz G.R. Distinct Microbial Behavior of Re Compared to Tc: Evidence Against Microbial Re Fixation in Aquatic Sediments // *Geomicrobiology Journal.* – V. 26. – № 7. – P. 470-483.
120. Feit W. Schwefelderivate der Perrheniumsäure // *Ztschr. angew. Chem.* – 1931. – V. 44. – № 3. – P. 65-66.
121. Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Stoddart E.M. The Thioperrhenates // *J. Chem. Soc.* – 1932. – P. 2811-2812.
122. Haase A.A., Bauer E.B., Kühn F.E., Crans D.C. Speciation and toxicity of rhenium salts, organometallics and coordination complexes // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2019. – V. 394. – P. 135-161.
123. Helz G.R. The Re/Mo redox proxy reconsidered // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2022. – V. 317. – P. 507-522.
124. Dolor M.K. Investigation of rhenium's biogeochemistry: PhD dissertation. – The University of Maryland. College Park (USA). 2009. – 178p.
125. Helz G.R., Dolor M.K. What regulates rhenium deposition in euxinic basins? // *Chemical Geology.* – 2012. – V. 304–305. – P. 131-141.
126. Rouschias G. Recent Advances in the Chemistry of Rhenium // *Chemical Reviews.* – 1974. – V. 74. – № 5. – P. 531-566.
127. Feit W. Über die Monosulfoperrheniumsäure // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1931. – V. 199. – P. 262-270.
128. Cai X., Kong L., Hu X., Peng X. Recovery of Re(VII) from strongly acidic wastewater using sulphide: Acceleration by UV irradiation and the underlying mechanism // *Journal of Hazardous Materials.* – 2021. – V. 416. – 126233.

129. Vogler A., Kunkely H. Photochemistry of Tetrasulfido Complexes of Molybdenum (VI), Tungsten (VI), Vanadium (V), and Rhenium (VII) // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 504-507.

130. Müller A., Krebs B., Dieman E. Die Reaktion von  $\text{TeO}_4^-$  und  $\text{ReO}_4^-$  mit Schwefelwasserstoff Darstellung des Tetrathiopterhenat-Ions in Lösung // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1967. – V. 353. – P. 259-264.

131. Ranade A.C., Müller A., Diemann E. Evidence for the Existence of new Thioanions of Vanadium and Rhenium by their Electronic Spectra // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1970. – V. 373. – P. 258-264.

132. Tossell J.A. Calculation of the UV-visible spectra and the stability of Mo and Re oxysulfides in aqueous solution // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2005. – V. 69. – № 10. – P. 2497-2503.

133. Petit R.H., Briat B., Müller A., Diemann E. Magnetic circular dichroism and absorption spectra of  $d^0$  tetrahedral oxyanions and thioanions:  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{WS}_4^{2-}$ ,  $\text{ReS}_4^-$ ,  $\text{VS}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  and  $\text{OsO}_4$  // *Molecular Physics.* – 1974. – V. 27. – № 5. – P. 1373-1384.

134. Partyka D.V., Holm R.H. Oxygen/Sulfur Substitution Reactions of Tetraoxometalates Effected by Electrophilic Carbon and Silicon Reagents // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – № 26. – P. 8609-8616.

135. Müller A., Diemann E., Jostes R., Bögge H. Transition Metal Thiometalates: Properties and Significance in Complex and Bioinorganic Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1981. – V. 20. – P. 934-955.

136. Stewart B. Electronic absorption and resonance Raman spectra of the  $[\text{ReS}_4^-]$ -ion: specific resonance enhancement in non-totally-symmetric modes // *Chemical Physics Letters.* – 1985. – V. 120. – № 3. – P. 307-312.

137. Vorlicek T.P., Chappaz A., Groskreutz L.M., Young N., Lyons T.W. A new analytical approach to determining Mo and Re speciation in sulfidic waters // *Chemical Geology.* – 2015. – V. 403. – P. 52-57.

138. Müller A., Krebs B. Infrarotpektrum und Struktur von Thallium(I)-monothioperhenat // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1966. – V. 312. – P. 182-187.

139. Krebs B., Müller A., Beyer H. Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Alkali-monothioperrhenaten // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1968. – V. 362. – P. 44-50.
140. Krebs B., Kindler E. Struktur und Bindungsverhältnisse des  $\text{ReO}_3\text{S}$ -Ions: Die Kristallstruktur von Rubidium-monothioperrhenat // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1969. – V. 368. – P. 293-307.
141. Müller A., Schmidt K.H., Ahlborn E. Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse von  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  zur Zuordnung der Schwingungsspektren von Molekülen und Ionen des Typs  $\text{MO}_3\text{X}^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Tc, Re}$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, S}$ ;  $n = 0, 1$ ) // Spectrochimica Acta. – 1973. – V. 29A. – P. 1773-1788.
142. Müller A., Krebs B. Zur Existenz des  $\text{ReS}_4^-$ -Ions in Tetrathioperrhenaten // Naturwissenschaften. – 1966. – V. 53. – P. 178-179.
143. Müller A., Diemann E., Krishna Rao V.V. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Untersuchung von Tetrathioperrhenaten Schwingungs- und Elektronenspektrum sowie Normalkoordinatenanalyse des  $\text{ReS}_4^-$ -Ions // Chem. Ber. – 1970. – V. 103. – P. 2961-2971.
144. Do Y., Simhon E.D., Holm R.H. Tetrathiovanadate(V) and Tetrathiorhenate(VII): Structures and Reactions, Including Characterization of the  $\text{VFe}_2\text{S}_4$  Core Unit // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – P. 4635-4642.
145. Müller A., Hildebrand A., Krickemeyer E., Solter D., Bogge H., Armatage A.  $(\text{PPh}_4)[(\text{ReO}_2\text{S}_2)\text{CuI}]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[(\text{ReOS}_3)\text{Cu}_3\text{Cl}_4]$ : Fixierung der bisher nicht isolierten Ionen  $[\text{ReO}_2\text{S}_2]^-$  und  $[\text{ReOS}_3]^-$  durch Ausnutzung der Stabilität der  $\text{CuS}_2(\text{Re})$ - und  $\text{Cu}_3\text{S}_3(\text{Re})$ -Fragmente // Z. anorg. allg. Chem. – 1992. – V. 614. – P. 115-120.
146. Escalona N., Vrinat M., Laurenti D., Gil Llambias F.J. Rhenium sulfide in hydrotreating // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 322. – P. 113-120.
147. McConnachie C.A., Stiefel E.I. Ligand and Tetrathiometalate Effects in Induced Internal Electron Transfer Reactions // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – № 5. – P. 964-972.
148. Кушниренко И.Я., Первак Ю.А. Спектры поглощения анионов  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  в водных растворах галоидных солей // Украинский физический журнал. – 1978. – Т. 23. – № 5. – С.849-853.
149. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams (Intercomparison of thermodynamic databases). Geological Survey of Japan Open File Report № 419. – Tsukuba: National Institute

of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments, 2005. – 287p.

150. Ковалева С.В., Шабанова И.А., Коршунов А.В. Особенности катодного восстановления рения (VII) в щелочных электролитах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 163-174.

151. Śmiechowski M., Persson I. Hydration of Oxometallate Ions in Aqueous Solution // Inorganic chemistry. – 2020. – V. 59. – № 12. – P. 8231-8239.

152. Карякин А.В., Петров А.В., Герлит Ю.Б., Зубрилина М.Е. Изучение гидратации ионов в водных растворах по спектрам поглощения в инфракрасной области // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1966. – Т. 2. – № 4. – С. 494-503.

153. Majumdar S.K., Pacer R.A., Rulfs C.L. Rhenium and technetium (VI) and meso-(VII) species // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. – P. 33-41.

154. Гафуров М.М., Алиев А.Р. Изменения локальной симметрии аниона  $\text{ReO}_4^-$  в окрестности температуры плавления перренатов щелочных металлов // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 854-858.

155. Gassman P.L., McCloy J.S., Soderquista C.Z., Schweiger M.J. Raman analysis of perrhenate and pertechnetate in alkali salts and borosilicate glasses // J. Raman Spectrosc. – 2014. – V. 45. – P. 139-147.

156. Hori H., Yoshimura Y., Otsu T., Kume K., Mitsumori Y., Kutsuna S., Koike K. Efficient photochemical recovery of rhenium from aqueous solutions // Separation and Purification Technology. – 2015. – V. 156. – P. 242-248.

157. Wang Y., Wu Z., Weng H., X. Ding, Wang L., Li F., Wei Y., Cheng S., Yamashita S., Lin M. Separation of Re(VII) from aqueous solution by acetone-enhanced photoreduction: an insight into the role of acetone // Journal of Photochemistry & Photobiology A. Chemistry. – 2019. – V. 380. – 111823.

158. Hori H., Otsu T., Yasukawa T., Morita R., Ishii S., Asai T. Recovery of rhenium from aqueous mixed metal solutions by selective precipitation: A photochemical approach // Hydrometallurgy. – 2019. – V. 183. – P. 151-158.

159. Shang Y., Xiao J., Weng H., Li F., Cheng S., Yamashita S., Muroya Y., Lin M. Efficient separation of Re(VII) by radiation-induced reduction from aqueous solution // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 341. – P. 317-326.

160. Харламов И.П., Коробова З.П. О валентном состоянии рения в ренийроданидном комплексе // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. 14. – № 10. – С. 2797-2801.

161. Лазарев А.И. Действие жидких амальгам на перренаты // Журнал неорганической химии. – 1956. – Т. 1. – № 3. – С. 385-391.

162. Йорданов Н., Павлова М. О валентном состоянии рения в его оранжево-красном роданидном комплексе // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19. – № 2. – С. 221-223.

163. Борисова Л.В., Жамнова В.И. О валентном состоянии рения в тиосульфатном комплексе // Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25. – № 4. – С. 586-587.

164. Рябчиков Д.И., Назаренко И.И. К вопросу о валентности рения в его роданидном комплексном соединении // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19. – № 2. – С. 229-231.

165. Борисова Л.В. Взаимодействие рения (IV) с тиомочевинной // Журнал аналитической химии. – 1969. – Т. 24. – № 9. – С. 1361-1366.

166. К определению рения некоторыми серусодержащими неорганическими реагентами // Армянский химический журнал. – 1967. – Т. 20. – № 6. – С. 414-419.

167. Рябчиков Д.И., Заринский В.А., Назаренко И.И. О составе ренийроданидного комплексного соединения // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6. – № 3. – С. 641-646.

168. Meloche V.W., Martin R.L. Spectrophotometric Determination of Rhenium // Analytical Chemistry. – 1956. – V. 28. – № 11. – P. 1671-1673.

169. Тоул Я., Игнатъева Н.Г., Пешкова В.М. К вопросу о валентном состоянии рения при его восстановлении // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19. – № 9. – С. 224-228.

170. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Спектрофотометрическое определение рения с использованием фотохимического восстановления // Журнал аналитической химии. – 1969. – Т. 24. – № 7. – С. 1044-1048.

171. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимическое восстановление рения (VII) в сернокислотных растворах и его фотометрическое определение в виде комплекса с тиомочевинной // Журнал аналитической химии. – 1969. – Т. 24. – № 10. – С. 1534-1538.

172. Королева М.В., Борисова Л.В., Чибисов А.К. Фотохимическое определение рения в растворах концентрированной серной кислоты // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 7. – С. 1275-1277.
173. Королева М.В., Романовская Г.И., Борисова Л.В., Чибисов А.К. Изучение фотохимического восстановления  $\text{Re}^{\text{VII}}$  до  $\text{Re}^{\text{VI}}$  в солянокислых растворах методом импульсного фотолиза // Химия высоких энергий. – 1984. – Т. 18. – № 1. – С. 47-50.
174. Королева М.В., Борисова Л.В., Чибисов А.К. Фотовосстановление рения (VII) в соляной и серной кислотах и их смесях // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С. 296-302.
175. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
176. Химический энциклопедический словарь / гл. ред.: И. Л. Кнунянц. – М: Советская энциклопедия, 1983. – 792с.
177. Lehner A.J., Schindler L.V., Röhr C. Crystal Structures of the Alkali Thiosulfates  $\text{A}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $A/n = \text{K}/0, \text{K}/\frac{1}{3}, \text{Rb}/1$ ) // Z. Naturforsch. – 2013. – V. 68b. – P. 323-337.
178. Winkler V., Schlosser M., Pfitzner A. The crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Z. Naturforsch. – 2016. – V. 71b. – P. 579-584.
179. Held P., Bohaty L. Calcium and strontium thiosulfate,  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst C. – 2004. – V. 60. – № 10. – P. i97-i100.
180. Elerman Y., Uraz A.A., Armağan N., Aka Y. Crystal data for calcium and nickel thiosulphate hexahydrates:  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // J. Appl. Cryst. – 1977. – V. 10. – P. 362-363.
181. Baggio S., Pardo M. I., Baggio R., González O. Cadmium Thiosulfate Dihydrate // Acta Cryst C. – 1997. – V. 53. – P. 1521-1523.
182. Sobolev A.N., Figgiss B.N. Hexaammincobalt(III) Thiosulfate Chloride Monohydrate // Acta Cryst. C. – 1997. – V. 53. – P. 661-663.
183. Elerman Y., Bats J. W., Fuess H. Deformation density in complex anions. IV. Magnesium thiosulfate hexahydrate,  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst. C. – 1983. – V. 9. – P. 515-518.
184. Prasad S.M., Rani A. Rerefinement of sodium thiosulfate pentahydrate // Acta Cryst. E. – 2001. – V. 57. – P. i67-i69.

185. Christensen A.N., Hazell R. G., Hewat A.W., O'Reilly K.P.J. The Crystal Structure of  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1991. – V. 45. – P. 469-473.
186. Eklund L., Hofer T.S., Weiss A.K.H., Tirler A.O., Persson I. Structure and water exchange of the hydrated thiosulfate ion in aqueous solution using QMCF MD simulation and large angle X-ray scattering // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 12711-12720.
187. Choudhary L., Macdonald D.D., Alfantazi A. Role of Thiosulfate in the Corrosion of Steels: A Review // *Corrosion*. – 2015. – V. 71. – № 9. – P. 1147-1168.
188. Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. – Новосибирск: Наука, 1987. – 160с.
189. Kharitonov Yu.Ya., Knyazeva N.A., Goeva L.V. Normal Modes of the Thiosulfate Ion // *Opt. Spektrosk.* – 1968. – V. 24. – № 4. – P. 639-641.
190. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272с.
191. Sperling R., Treinin A. Charge-Transfer-to-Solvent Spectra of Polyvalent Anions. II. The Electronic Spectrum of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – № 4. – P. 897-903.
192. Sun S., Cai T., Liu Y., Wang J. Experimental and theoretical study of the raman spectra of ammonium thiosulfate solution // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2015. – V. 82. – № 2. – P. 182-187.
193. Rintoul L., Crawford K., Shurvell H.F., Fredericks P.M. Surface-enhanced Raman scattering of inorganic oxoanions // *Vibrational Spectroscopy*. – 1997. – V. 15. – P. 171-177.
194. Awatani T., McQuillan A.J. Adsorbed Thiosulfate Intermediate of Cadmium Sulfide Aqueous Photocorrosion Detected and Characterized by in Situ Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102. – P. 4110-4113.
195. Freedman A.N., Straughan B.P. Vibrational spectra and structures of some thiosulphate complexes // *Spectrochim. Acta*. – 1971. – V. 27A. – P. 1455-1465.
196. Gabelica Z. Vibrational studies of metal-ethylenediamine thiosulfates-I. Infrared and Raman spectra of the tris-ethylenediamine thiosulfates  $\text{M}^{\text{II}}(\text{en})_3\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn}$ ) and some of their N-deuterated analogues // *Spectrochimica Acta*. – 1976. – V. 32A. – P. 327-336.
197. Kumaresan R., Ichimura M., Sato N., Ramasamy P. Application of novel photochemical deposition technique for the deposition of indium sulfide // *Materials Science and Engineering. B*. – 2002. – V. 96. – P. 37-42.

198. Liu X.-S. Inorganic Photochemical Synthesis. In Modern Inorganic Synthetic Chemistry. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – P. 143-165.
199. Suriakarthick R., Kumar V.N., Indirajith R., Shyju T.S., Gopalakrishnan R. Photochemically deposited and post annealed copper indium disulphide thin films // Superlattices and Microstructures. – 2014. – V. 75. – P. 667-679.
200. Kumar V.N., Suriakarthick R., Shyju T.S. Gopalakrishnan R. Deposition of CdS thin films by Chemical Bath and Photochemical Deposition Methods and its Characterization // AIP Conference Proceedings. – 2013. – V. 1536. – № 1. – P. 347-348.
201. Ichimura M., Goto F., Ono Y., Arai E. Deposition of CdS and ZnS from aqueous solutions by a new photochemical technique // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 198-199. – P. 308-312.
202. Goto F., Ichimura M., Arai E. A New Technique of Compound Semiconductor Deposition from an Aqueous Solution by Photochemical Reactions // Japanese Journal of Applied Physics. – V. 36. – № 9A. – P. 1146-1149.
203. Ichimura M., Gunasekaran M., Sueyoshi T. Photochemical Deposition of Semiconductor Thin Films and Their Application for Solar Cells and Gas Sensors // AIP Conference Proceedings. – 2009. – V. 1136. – P. 138-145.
204. Wang W., Han C., Xie F. Efficient mercury recovery from mercuric-thiosulfate solutions by ultraviolet photolysis // Environmental Chemistry Letters. – 2018. – V. 16. – P. 1049.
205. Liu F., Han C., Sun P., Wang G., Li J., Chang Q. Spherical CdS Nanoparticles Precipitated from a Cadmium Thiosulfate Complex Using Ultraviolet Light for Photocatalytic Dye Degradation // Metals. – 2023. – V. 13. – P. 554.
206. Marandi M. Taghavinia N., Irajizad A., Mahdavi S.M. A photochemical method for controlling the size of CdS nanoparticles // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – P. 334-338.
207. Ren T., Xu S., Zhao W., Zhu J. A surfactant-assisted photochemical route to single crystalline HgS nanotubes // Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry. – 2005. – V. 173. – P. 93-98.
208. Sasaki H., Shibayama K., Ichimura M., Masui K. Preparation of (Bi, Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconductor films by photochemical deposition method // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237-239. – № 3. – P. 2125-2129.

209. Chowdhury S., Ichimura M. Photochemical Deposition of  $\text{GaS}_x\text{O}_y$  Thin Films from Aqueous Solutions // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 49. – P. 062302.
210. Vas-Umnuay P., Kim K., Chang C. Growth Kinetics of Copper Sulfide Thin Films by Photochemical Deposition // *CrystEngComm*. – 2016. – V. 18. – P. 6748-6758.
211. Gunasekarana M., Gopalakrishnana R., Ramasamy P. Deposition of ZnS thin films by photochemical deposition technique // *Materials Letters*. – 2003. – V. 58. – P. 67-70.
212. Suriakarthick R., Kumar V.N., Shyju T.S., Gopalakrishnan R. Investigation on post annealed copper sulfide thin films from photochemical deposition technique// *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2014. – V. 26. – № 1. – P. 155-161.
213. Lukashin A.V., Eliseev A.A., Zhuravleva N.G., Vertegel A.A., Tretyakov Y.D., Lebedev O.I., Tendeloo G.V. One-step synthesis of shelled PbS nanoparticles in a layered double hydroxide matrix // *Mendeleev Commun.* – 2004. – V. 14. – № 4. – P. 174-176.
214. Ichimura M. Narita T., Masui K. Synthesis of PbS in aqueous solutions by photochemical reactions // *Materials Science and Engineering B*. – 2002. – V. 96. – P. 296-299.
215. Molaei M., Karimipour M., Abbasi S., Khanzadeh M., Dehghanipour M. PbS and PbS/CdS quantum dots: Synthesized by photochemical approach, structural, linear and nonlinear response properties, and optical limiting // *Journal of Materials Research*. – 2020. – V. 35. – № 4. – P. 401-409.
216. Han C., Wang G., Chu Cheng, Shib C., Yang Y., Zou M. A kinetic and mechanism study of silver-thiosulfate complex photolysis by UV-C irradiation// *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 191. – 105212.
217. Han C., Wang G., Zou M., Shi C. Separation of Ag and Cu from Their Aqueous Thiosulfate Complexes by UV-C Irradiation // *Metals*. – 2019. – V. 9. – № 11. – 1178.
218. Dogliotti L., Hayon E. Flash Photolysis Study of Sulfite, Thiocyanate, and Thiosulfate Ions in Solution // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – P. 1800-1807.
219. Behar D., Fessenden R.W. An Investigation of Radicals Produced in the Photolysis of Thiosulfate Solutions by Electron Spin Resonance // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75. – P. 2752-2755.
220. Sauer M.C., Crowell R.A., Shkrob I.A. Electron Photodetachment from Aqueous Anions. 1. Quantum Yields for Generation of Hydrated Electron by 193 and 248 nm Laser

Photoexcitation of Miscellaneous Inorganic Anions // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 5490-5502.

221. Shöneshöfer M. Pulsradiolytische untersuchung liber das  $S_4O_6^{3-}$ -radikal als zwischenprodukt der thiosulfatoxidation und tetrathionatreduktion // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* – 1973. – V. 5. – P. 375-386.

222. Mehnert R., Brede O., Janovsky I. Pulse radiolysis of aqueous solutions of thiosulphate // *Radiat. Phys. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 463-468.

223. Kong L., Hu X., Peng X., Wang X. Specific  $H_2S$  Release from Thiosulfate Promoted by UV Irradiation for Removal of Arsenic and Heavy Metals from Strongly Acidic Wastewater // *Environ. Sci. Technol.* – 2020. – № 21. – V. 54 – P.14076-14084.

224. Buxton G.V., Walker D.C. Electron reactions with thiosulphate ions at various ionic strengths // *Radiat. Phys. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 207-210.

225. Elliot A.J., McCracken D.R., Buxton G.V., Wood N.D. Estimation of Rate Constants for Near-diffusion-controlled Reactions in Water at High Temperatures // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86. – № 9. – P. 1539-1547.

226. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – V. 17. – P. 1027-1284.

227. Mills G., Schmidt K.H., Matheson M.S., Meisel D. Thermal and photochemical reactions of sulfhydryl radicals. Implications for colloid photocorrosion // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – № 6. – P. 1590-1596.

228. Lykakis I.N., Ferreri C., Chatgililoglu Ch. The Sulfhydryl Radical ( $HS^{\bullet}/S^{\bullet-}$ ): A Contender for the Isomerization of Double Bonds in Membrane Lipids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – № 11. – P. 1914-1916.

229. Ahmad N., Ahmad F., Khan I., Daud Khan A. Studies on the Oxidative Removal of Sodium Thiosulfate from Aqueous Solution // *Arab. J. Sci. Eng.* – 2015. – V. 40. – P. 289-293.

230. Davis R.E. Displacement Reactions at the Sulfur Atom. I. An Interpretation of the Decomposition of Acidified Thiosulfate // *J. Am. Schem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 3565-3569.

231. Steudel R., Gobel T., Holdt G. The molecular composition of hydrophilic sulfur sols prepared by acid decomposition of thiosulfate // *Z. Naturforsch.* – 1988. – V. 43b. – P. 203-218.

232. Steudel R. Aqueous Sulfur Sols. In: Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I. Top Curr. Chem. – 2003. – V. 231. – P. 135-154.
233. Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. – М.: Физматлит, 2018. – 428с.
234. Shen S., Wang Q. Rational Tuning the Optical Properties of Metal Sulfide Nanocrystals and Their Applications // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – № 8. – P. 1166-1178.
235. Mal J., Nancharaiaha Y.V., Hullebusch E.D., Lensa P.N.L. Metal chalcogenide quantum dots: biotechnological synthesis and applications // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 41477-41495.
236. Bajpai P.K., Yadav S., Tiwari A., Virk H.S. Recent Advances in the Synthesis and Characterization of Chalcogenide Nanoparticles // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 222. – P. 187-233.
237. Balakrishnan A., Groeneveld J.D., Pokhrel S., Mädler L. Metal Sulfide Nanoparticles: Precursor Chemistry // Chem. Eur. J. – 2021. – V. 27. – № 21. – P. 6390-6406.
238. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480с.
239. Гривин В.П., Плюснин В.Ф. Точечный импульсный источник света // Журн. прикл. спектроскопии. – 1988. – Т.48. – № 1. – С. 160-162.
240. Плюснин В.Ф., Глебов Е.М., Гривин В.П., Бажин Н.М., Поздняков И.П. Фотохимия галогенидных комплексов ионов переходных и благородных металлов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. – 411 с.
241. Камруков А.С., Новиков Д.О. Современные окислительные и фотоокислительные методы разрушения комплексонов в жидких радиоактивных отходах // Безопасность в техносфере. – 2015. – № 1. – С. 68-83.
242. Goldstein S., Rabani J. The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region // Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry. – 2008. – V. 193. – P. 50-55.
243. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – С. 625-627.
244. Kelly D.P., Wood A.P. Synthesis and Determination of Thiosulfate and Polythionates // Methods in Enzymology. – 1994. – V. 243. – P. 475-501.
245. Schindler M., Couvrat N., Cartigny Y., Brandel C., Coquerel G. Synthesis and characterization of sodium dithionate and its dihydrate // Chem. Eng. Technol. – 2019. – V. 42. – № 7. – P. 1446-1451.

246. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2018. – V. 8. – e1327.
247. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 16. Revision C.01. – Gaussian, Inc. Wallingford CT. – 2019.
248. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8822-8824.
249. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
250. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
251. Perdew J.P. *Electronic Structure of Solids.* – Akademie Verlag: Berlin, 1991. – P. 11.
252. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – V. 120. – P. 215-241.
253. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 393. – № 1-3. – P. 5-571.
254. Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P., Chai J.-D. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – № 1. – P. 263-272.
255. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 3297-3305.
256. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – 034108.
257. Hellweg A., Hattig C., Hofener S., Klopper W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – V. 117. – P. 587-597.

258. Barone V., Cossi M., Tomasi J.A. New Definition of Cavities for the Computation of Solvation Free Energies by the Polarizable Continuum Model // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 3210-3221.

259. Cossi M., Scalmani G., Rega N., Barone V. New Developments in the Polarizable Continuum Model for Quantum Mechanical and Classical Calculations on Molecules in Solution // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – № 1. – P. 43-54.

260. Hu H., Jiang L., Sun L., Gao Y., Wang T., Lv C. Effective and selective separation of perrhenate from acidic wastewater by super-stable, superhydrophobic and recyclable biosorbent // *Front. Environ. Sci. Eng.* – 2022. – V. 16. – № 2. – № 21.

261. Егоров Н.Б., Гусева Д.В., Исаева Е.А., Толкачёв О.С. Фотохимический синтез тиоперренатов // *Химия высоких энергий.* – 2020. – Т. 54. – № 1. – С. 78-80.

262. Егоров Н.Б., Исаева Е.А. Фотохимический синтез гептасульфида рения // *Химия высоких энергий.* – 2022. – Т. 56. – № 3. – С. 251-252.

263. Егоров Н.Б., Исаева Е.А. Исследование состава гептасульфида рения, полученного различными способами // *Неорганические материалы.* – 2022. – Т. 58. – № 9. – С. 931-937.

264. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Том 2. Химия металлов. – М.: МИР, 1972, – 871с.

265. Kunimatsu K., Samant M.G., Seki H. In-situ FT-IR spectroscopic study of bisulfate and sulfate adsorption on platinum electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* – 1989. – V. 258. – № 1. – P. 163-177.

266. Kruus P., Hayes A.C., Adams W.A. Determination of Ratios of Sulfate to Bisulfate Ions in Aqueous Solutions by Raman Spectroscopy // *Journal of Solution Chemistry.* – 1985. – V. 14. – № 2. – С. 117-128.

267. Ковалев Д.Ю., Чуев И.И. Рентгеноструктурное исследование аморфно-кристаллического фазового перехода в Ni // *Журнал технической физики.* – 2020. – Т. 90. – № 10. – С. 1724-1730.

268. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., 1992. – 261p.

269. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version), 2003.

270. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йохансон Г., Бергмарк Т., Карлсон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. – 493с.

271. Davis S.M. Photoemission studies of rhenium disulfide oxidation: Altered core-level structure and reactivity of defect sites // *Catal. Lett.* – 1989. – V. 2. – P. 1-8.

272. Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М. Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена // *Перспективные материалы.* – 2010. – № 5. С. 24-30.

273. German K.E., Shiryayev A.A., Safonov A.V., Obruchnikova Y.A., Ilin V.A., Tregubova V.E. Technetium sulfide – formation kinetics, structure and particle speciation // *Radiochim. Acta.* – 2015. – V. 103. – № 3. – P. 199-203.

274. Lukens W.W., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M. Evolution of Technetium Speciation in Reducing Grout // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 8064-8070.

275. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? // *Journal of Controlled Release.* – 2016. – V. 235. – P. 337-351.

276. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Isaeva E.A., Egorov N.B. Photochemistry of sodium thiosulfate in aqueous solutions revisited // *Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry.* – 2022. – V. 427. – 113818.

277. Fedunov R.G., Pozdnyakov I.P., Isaeva E.A., Zherin I.I., Egorov N.B., Glebov E.M. Sulfur-Containing Radical Anions Formed by Photolysis of Thiosulfate: Quantum-Chemical Analysis // *Journal of Physical Chemistry A.* – 2023. – V. 127. – № 21. – P. 4704-4714.

278. Egorov N.B., Isaeva E.A., Dmitrieva A.A., Kulikova A.V., Voroshilov F.A., Zherin I.I. Identification of photolysis products of aqueous sodium thiosulfate solutions // *High Energy Chemistry.* 2023. – V. 57. – Suppl. 3. – p. S397-S401.

279. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals  $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$  in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – V. 17. – № 2. – P. 513-886.

280. Hare P.M., Price E.A., Bartels D.M. Hydrated Electron Extinction Coefficient Revisited // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – № 30. – P. 6800-6802.

281. Janik I., Tripathi G.N.R. The nature of the superoxide radical anion in water // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V.139. – 014302.
282. Friedman H.L., Kerker M. Ultraviolet absorption of aqueous sulfur solutions // *J. Colloid. Sci.* – 1953. – V. 8. – № 1. – P. 80-85.
283. Huie R.E., Clifton C.L., Altstein N. A pulse radiolysis and flash photolysis study of the radicals  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ , and  $\text{SO}_5^-$  // *Radiat. Phys. Chem.* – 1989. – V. 33. – № 4. – P. 361-370.
284. Hermann H., Reese A., Zellner R. Time-resolved UV/VIS Diode Array absorption spectroscopy of  $\text{SO}_x^-$  ( $x=3, 4, 5$ ) Radical Anions in Aqueous Solution // *J. Mol. Struct.* – 1995. – V. 348. – P. 183-186.
285. Huie R.E., Neta P. Chemical behavior of  $\text{SO}_3^-$  and  $\text{SO}_5^-$  radicals in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – P. 5665-5669.
286. Buxton G.V., Salmon G.A., Wood N.D. Pulse radiolysis study of the chemistry of oxysulfur radicals in aqueous solution. In book: *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants.* – The Netherlands, 1990. – P. 245-250.
287. Waygood S.J., McElroy W.J. Spectroscopy and decay kinetics of the sulfite radical anion in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – № 11. – P. 1525-1530.
288. Karmann W., Meissner G., Henglein A. Pulsradiolyse des Schwefelwasserstoffs in wäßriger Lösung // *Z. Naturforschg.* – 1967. – V. 22B. – № 3. – P. 273-282.
289. Martell J.M., Eriksson L.A., Goddard J.D. A Density Functional Study of the Hyperfine Properties of Sulfur-Containing Radicals and Radical Ions // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1997. – V. 51. – P. 229-232.
290. McKee M.L. Computational Study of the Mono- and Dianions of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6$ , and  $\text{S}_2\text{O}_8$  // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – № 9. – P. 3473-3481.
291. Hayon E., Treinin A., Wilf J. Electronic Spectra, Photochemistry, and Autoxidation Mechanism of the Sulfite-Bisulfite-Pyrosulfite Systems. The  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ , and  $\text{SO}_5^-$  Radicals // *Journal of the American Chemical Society.* – 1972. – V. 94. – № 1. – P. 47-57.
292. Ivanov K.L., Glebov E.M., Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Bazhin N.M. Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2000. – V. 133. – № 1-2. – P. 99-104.

293. Das T.N. Reactivity and Role of  $\text{SO}_5^{\bullet-}$  Radical in Aqueous Medium Chain Oxidation of Sulfite to Sulfate and Atmospheric Sulfuric Acid Generation // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – № 40. – P. 9142-9155.
294. McKee M.L. Computational studies on sulfur oxides ( $\text{SO}_4$  and  $\text{S}_2\text{O}_3$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – № 20. – P. 9136-9142.
295. Berthe-Gaujac N., Demachy I., Jean Y., Volatron F. Ab initio study of the electronic structure of the  $(\text{SO}_2)(\text{SO}_2^-)$  dimer. A one-electron S-S bond formation? // *Chemical Physics Letters.* – 1994. – V. 221. – № 1-2. – P. 145-148.
296. Nishimoto A., Zhang D.Y. Hypervalency in sulfur? Ab initio and DFT studies of the structures of thiosulfate and related sulfur oxyanions // *Sulfur Letters.* 2003. – V. 26. – № 5-6. – P. 171-180.
297. Zheng W., Lau K.-C., Wong N.-B., Li W.-K. The adiabatic electron affinities (EAs) for the heteroatomic molecule  $\text{SO}_4$ : An MP2/CBS study // *Chemical Physics Letters.* – 2009. – V. 467. – № 4-6. – P. 402-406.
298. Druschel G.K., Hamers R.J., Luther G.W., Banfield J.F. Kinetics and Mechanism of Trithionate and Tetrathionate Oxidation at Low pH by Hydroxyl Radicals // *Aquatic Geochemistry.* – 2003. – V. 9. – P. 145-164.
299. Hindiyarti L., Glarborg P. Reactions of  $\text{SO}_3$  with the O/H Radical Pool under Combustion Conditions // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – № 19. – P. 3984-3991.
300. Das T.N., Huie R.E., Neta P. Reduction Potentials of  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ , and  $\text{S}_4\text{O}_6^{\bullet 3-}$  Radicals in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – № 18. – P. 3581-3588.
301. Mardirossian N., Lambrecht D.S., McCaslin L., Xantheas S.S., Head-Gordon M. The Performance of Density Functionals for Sulfate–Water Clusters // *Journal of Chemical Theory and Computation.* – 2013. – V. 9. – № 3. – P. 1368-1380.
302. Korchagina K.A., Simon A., Rapacioli M., Spiegelman F., Cuny J. Structural Characterization of Sulfur-Containing Water Clusters Using a Density-Functional Based Tight-Binding Approach // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2016. – V. 120. – № 45. – P. 9089-9100.
303. Kulichenko M., Fedik N., Bozhenko K.V., Boldyrev A.I. Hydrated Sulfate Clusters  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-40$ ): Charge Distribution Through Solvation Shells and Stabilization // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2019. – V. 123. – № 18. – P. 4065-4069.

304. Pan C., Lv F., Kegl T., Horvath A.K., Gao Q. Kinetics and Mechanism of the Concurrent Reactions of Hexathionate with S(IV) and Thiosulfate in a Slightly Acidic Medium // J. Phys. Chem. A. – 2019. – V. 123. – № 26. – P. 5418-5427.